

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja tehnoloogiateaduskond

Keemia Instituut

Arko Kesküla

**Karbiidset päritolu süsinikmaterjali pinna modifitseerimine**

Magistritöö

Juhendajad: vanemteadur Jaan Leis

dotsent Uno Mäeorg

**Tartu 2012**

## SISUKORD

1.	Sissejuhatus.....	3
2.	Kirjanduse ülevaade.....	4
2.1	Karbiidne süsinikmaterjal .....	4
2.2	Süsinikmaterjali füüsikaline aktiveerimine .....	5
2.3	Süsinikmaterjali keemiline aktiveerimine .....	6
2.4	Struktuuranalüüsi meetodid.....	8
2.4.1	Raman spektroskoopia.....	8
2.4.2	Röntgendifraktsioonanalüüs .....	9
2.4.3	Lämmastik-adsorptsioonanalüüs .....	11
2.5	Elektrokeemilised uurimismeetodid.....	14
2.5.1	Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia (EIS) .....	14
2.5.2	Voltamperomeetria .....	15
2.5.3	Tsükliline voltamperomeetria (CV).....	15
2.5.4	Konstantse voolu meetod.....	16
3.	Eksperimentaalne osa.....	17
3.1	Süsinikmaterjali süntees .....	17
3.2	Süsinikmaterjali pinna järeltöötlus .....	18
3.2.1	Keemiline aktiveerimine kaaliumhüdroksiidiga.....	18
3.2.2	Füüsikaline aktiveerimine.....	21
3.2.3	Pindmodifitseeritud CDC VOC adsorptsioon .....	23
4.	Tulemused ja arutelu .....	25
4.1	Keemilise aktivatsiooni tulemused.....	25
4.2	Füüsikaliselt aktiveeritud süsinikmaterjalide elektrokeemilised mõõtmised.....	31
4.3	Pindmodifitseeritud CDC VOC adsorptsiooni tulemused.....	33
5.	Kokkuvõte.....	36
6.	Summary .....	38
7.	Kasutatud kirjandus .....	40

## 1. Sissejuhatus

Suure eripinnaga süsinikmaterjalid leiavad laialdast kasutust adsorbentidena väärisgaaside puhastamisel, madalmolekulaarsete ühendite mahutitena, biomolekulide transportijatena, energiasalvestites elektrodimaterjalina kui ka robotikas elektrokeemiliselt aktiivse aktuaatori materjalina. Kõikides neis rakendustes on vajalik süsiniku pooride suurust ja pinnakeemiat täpselt kontrollida. Poorsete süsinikmaterjalide poorsuse ja adsorptsioonivõime mõjutamiseks saab kasutada mitmesuguseid aktivatsioonimeetodeid, et modifitseerida süsiniku pinda ja optimeerida poorsuse parameetreid. Viimastel aastatel on suure tähelepanu all karbiidset päritolu süsinikmaterjalid, mille struktuuri ja pooride suurust on võimalik üsna täpselt kontrollida materjali valmistamise käigus. Karbiidse süsiniku ja selle mõnigaste rakendustega on tihedalt seotud ka Tartu Ülikooli Keemia Instituut.

Käesoleva magistritöö eesmärgiks oli uurida erinevate karbiidset päritolu süsinikmaterjalide poorse struktuuri ja pinna modifitseerimise võimalusi ja modifikatsioonide mõju süsinikmaterjali omadustele. Töö on jaotatud kolme ossa, millest esimene käsitleb kolme erineva struktuuriga ja poorsuse karakteristikutega süsinikmaterjalide keemilist aktiveerimist kaaliumhüdroksiidiga. Töö teine osa keskendub titaankarbiidist valmistatud süsinikmaterjalide füüsikalisele aktivatsioonile ja aktiveeritud süsinikmaterjalide elektrokeemiliste omaduste uurimisele. Töö kolmandas osas uuritakse erinevate pindmodifitseeritud CDC materjalide rakendusvõimalusi klassikaliste kerglenduvate orgaaniliste ühendite adsorptsiooniks.

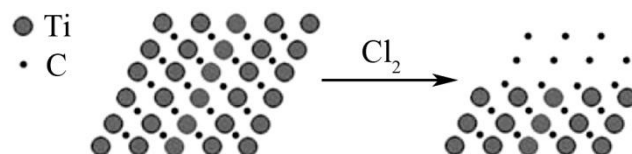
## 2. Kirjanduse ülevaade

### 2.1 Karbiidne süsinikmaterjal

Süsinikku, mida saadakse metalli eemaldamisel metallikarbiidist, nimetatakse karbiidset päritolu süsinikuks (*carbide-derived carbon* - CDC) [1]. Karbiidse süsinikmaterjali valmistamiseks on mitmeid meetodeid, nagu näiteks karbiidi lagundamine vaakumis või karbiidi kristallvõrest metalli aatomite eraldamine superkriitilise keskkonna toimel. Enim levinud CDC valmistamise meetod on metallikarbiidi kõrgtemperatuurne halogeenimine, kus halogeeniks on tüüpiliselt kloor. Karbiidi kloreerimisreaktsiooni kirjeldab üldine reaktsioonivõrrand:



kus M on karbiidi moodustav metall ja x ning y on stöhiomeetrilised koefitsendid. Sellise CDC sünteesimeetodiga saab valmistada peaaegu kõiki tuntud süsiniku struktuure, nagu amorfne süsinik, grafiitne süsinik, nanokristalliline süsinik, nano-teemant, süsinik-nanotorud ja paljud teised süsiniku vormid. CDC struktuuri moodustumisel omab olulist rolli lähtekarbiid, sünteesi temperatuur ning lisandite ja katalüsaatorite olemasolu reaktsiooni keskkonnas. Sünteesireaktsiooni käigus eemaldatakse karbiidi kristallvõrest kiht kihi haaval metalliaatomeid, mis annab võimaluse kontrollida reaktsiooni atomaarsel tasandil (joonis 1).



**Joonis 1.** Titaankarbiidist metalliaatomite kihthaaval eemaldamine kloreerimisel

Järele jäänud süsinikskelett restruktureerub reaktsiooni käigus, kuid järgib olulisel määral lähtekarbiidi struktuuri [1-4] ehk teisisõnul – omab mälu efekti. Restruktureerumise maht sõltub suuresti valitud sünteesitemperatuurist – mida kõrgem on temperatuur, seda korrapärasema struktuuriga (grafiitsematt laadi) süsinikmaterjal tekib. Madalamatel

temperatuuridel on ülekaalus amorfset laadi süsinikstruktuuride teke. Kloreerimise reaktsiooni aktiivsus sõltub peale temperatuuri ka karbiidi moodustava elemendi reaktsioonivõimest, reageerivate osakeste mõõtmetest ja katalüütiliste lisandite olemasolust reaktsiooni keskkonnas. Mitmed uuringud on kinnitanud, et metallikarbiidide kloreerimisel grafitiseerub süsinikmaterjal katalüütiliste lisandite juuresolekul palju madalamatel temperatuuridel kui ilma lisanditeta [5]. Tüüpilisteks grafitisatsiooni katalüsaatoriteks on mitmesugused d-metallid nagu raud, nikkel ja koobalt.

Karbiidset päritolu süsinikmaterjalide hulgas on senini suurimat huvi kutsunud esile mitmesugused nanopoorused ja nanopore sisaldavad suure eripinnaga süsinikmaterjalid, millede rakendusvõimalusi nähakse nii adsorbendina väärisgaaside puhastamisel, madalmolekulaarsete ühendite mahutina, biomolekulide transportimisel, energiasalvestites elektrodimaterjalina kui ka robotikas elektrokeemiliselt aktiivse aktuaatori materjalina.

## **2.2 Süsinikmaterjali füüsikaline aktiveerimine**

Valdav enamus poorsete süsinikmaterjalide rakendustest baseerub nende adsorptsioonivõimel. Tüüpilisteks ja samas ka enim levinud süsinik-adsorbentideks on mitmesugused aktiivsöed, mis enamasti saadakse süsinikurikaste orgaaniliste ühendite pürolüütilisel töötlusel ja sellele järgneval nn. aktivatsioonil. Tänu suurele eripinnale ja poorsusele omavad aktiivsöed ka häid adsorptsiooni omadusi. Adsorptsiooni maht sõltub suuresti süsiniku struktuurist ja pinnakeemiast. Kui süsiniku poorusus ja struktuur mängivad suuremat rolli valdavalt mitte-polaarsete adsorbaatide adsorptsioonil, siis polaarsete ühendite adsorptsioonil on olulisel kohal ka süsiniku pinnakeemia, mida peamiselt mõjutavad süsiniku pinnale seotud funktsionaalrühmad [18, 19].

Karbiidset päritolu süsiniku pooride suurust ja struktuuri saab "seadistada", valides sobiva lähtekarbiidi ja sünteesitingimused [1-4]. Lisaks võib karbiidse süsiniku poorsuse ja adsorptsioonivõime mõjutamiseks kasutada mitmesuguseid aktivatsioonimeetodeid. Aktivatsioonimeetodeid, mille käigus muutuvad pooride suurused ja poorsus – nimetatakse füüsikaliseks aktivatsiooniks. Tüüpilised füüsikalise aktivatsiooni meetodid baseeruvad poorse süsiniku töötlusel oksüdeerijatega. Tänu lihtsale protsessile ja suurele efektiivsusele on laialt kasutusel  $H_2O$ ,  $CO_2$  ja  $HNO_3$  järeltöötlusted [17-20]. Mainitud järeltöötluste üldine eesmärk on tekitada süsiniku pinnale mesopore ja hapnikku sisaldavaid funktsionaalrühmi,

jättes üldise süsiniku struktuuri samaks. Mesopoorid parandavad juurdepääsu mikropooridele ja suurendavad suuremate molekulide adsorptsioonivõimet [19]. Lisaks suurendavad hapnikku sisaldavad funktsionaalrühmad süsinikmaterjali hüdrofiilseid omadusi [19-20]. Klassikaliste pürolüütiliselt valmistatud aktiveeritud süsinikmaterjalide täiendavat füüsikalist aktivatsiooni on edukalt rakendatud näiteks elektrilise kaksikkihi elektroodi süsiniku adsorptsioonivõime parandamiseks [21]. Kombineerides sünteesitingimusi ja järeltötluse meetodeid, peaks olema võimalik karbiidset süsinikmaterjali täpselt häälestada teatud parameetritega osakeste adsorbeerimiseks või keskkonnast väljafiltreerimiseks. Selliseks rakenduseks on näiteks inimkehast lähtuvate kerglenduvate orgaaniliste ühendite (volatile organic compounds –VOC) elimineerimine hermeetiliselt suletud ruumidest nagu kosmosejaamad ja allveelaevad.

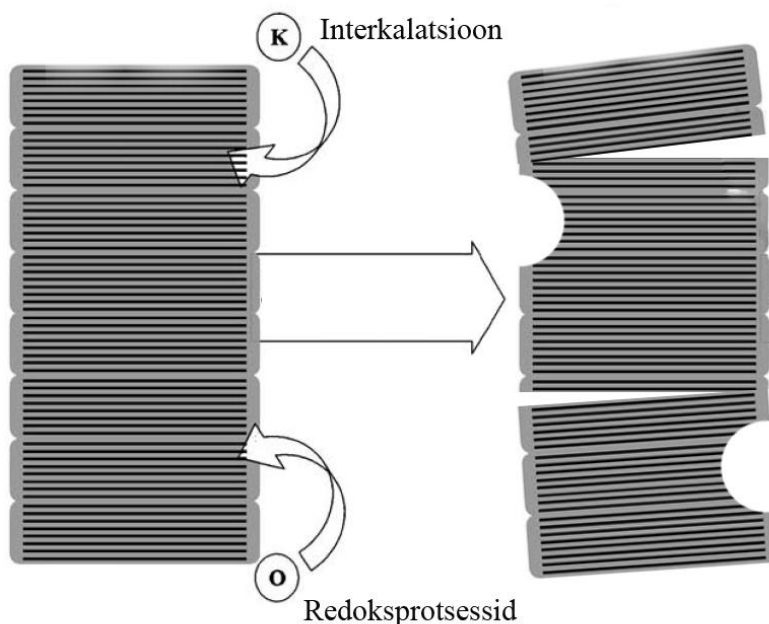
### 2.3 Süsinikmaterjali keemiline aktiveerimine

Süsiniku niinimetatud keemiline aktiveerimine NaOH või KOH-ga on väga efektiivne meetod süsinikmaterjali eripinna suurendamiseks. Keemilise aktiveerimise eelised füüsikalise aktiveerimise ees on madalam aktivatsiooni temperatuur, läbiviidavus ühes etapis, suur saagis ning mikropoorsuse ja pooride suurusjaotuse kontrollitavus [7, 15, 16]. Leelistega süsiniku aktiveerimise on küll laialdaselt kasutuses, kuid täpne reaktsioonimehhanism on endiselt veel ebaselge. Välja on pakutud üldist reaktsioonimehhanismi:



kus hüdroksiidi redutseerimise käigus tekib  $H_2$  ja Na või K ning süsinik oksüdeerub karbonaatideks [8, 10]. Sellised oksüdeerumise ja redutseerumise protsessid suurendavad süsiniku pinna mikropoorsust ja tekkinud leelismetallid interkaleeruvad ja deinterkaleeruvad süsiniku kihtide vahele tekitades juurdepääsu suletud pooridele [9]. Katsetest on selgunud, et KOH sobib nii korrapärase kui korrapärase struktuuriga süsinikmaterjali aktiveerimiseks, kuid NaOH aktivatsioon on andnud tulemusi vaid vähesel määral materjalide puhul [15-16]. Mõlema leelise puhul algab aktivatsiooniprotsess sarnaste redoksreaktsioonidega, kus reaktsiooniproduktiks on metalliline K või Na ja vastava metalli karbonaat ( $K_2CO_3$  või  $Na_2CO_3$ ). Aktivatsioon KOH-ga kulgeb aga kaugemale, andes lisaks karbonaadile ka  $K_2O$ . Ühtlasi interkaleerub redoksreaktsioonis tekkinud metalliline K süsiniku kihtide vahele aktiivsemalt kui Na. Interkalatsioon toimub seda aktiivsemalt, mida korrapärasema

struktuuriga on süsinikmaterjal [8-9]. Aktiveerides süsinikmaterjali KOH-ga saab poorsuse suurenemise jagada kaheks: redoksprotsesside käigus tekkinud mikropoorid ja interkalatsiooni käigus avanenud juurdepääs suletud pooridele.



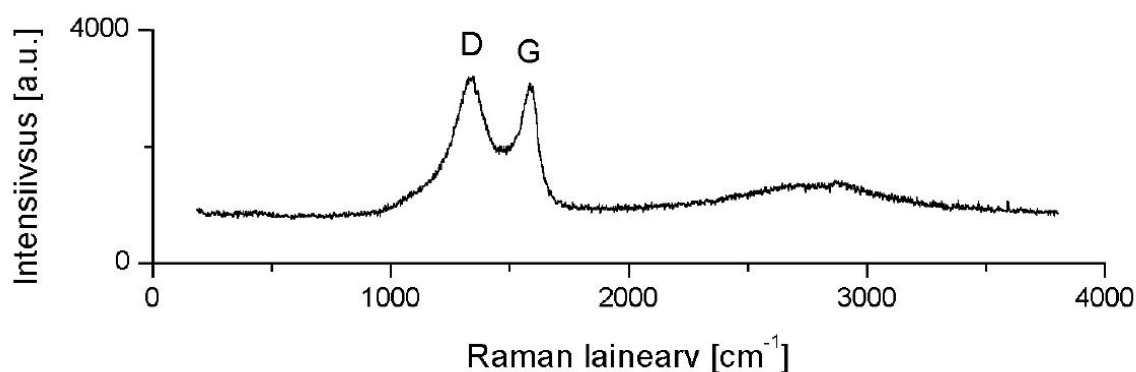
**Joonis 2.** Interkalatsiooni ja redoksprotsesside arvatav skeem KOH aktivatsioonis.

Aktiveerimise protsessis on väga palju muudetavaid parameetreid nagu aktivatsiooni aeg, temperatuur, aktivaatori kogus, mis kõik mõjutavad aktivatsiooni kulgu. Üheks olulisemaks parameetriks on lähtesüsiniku esialgne poorsus ja aktiivsus [11-14]. Mida aktiivsem on süsinikmaterjal, seda madalamal temperatuuril aktivatsioon toimub ja vastupidi. Teiseks oluliseks parameetriks on süsiniku ja aktivaatori massisuhe. Üldjuhul massisuhte suurenedes suureneb ka aktiveeritud süsiniku poorsus. On täheldatud, et massisuhteni 1/3 tekivad valdavalt mikropoorid (pooi läbimõõt 0,7 – 2 nm) ja suurematel aktivaatori kontsentratsioonidel tekivad mesopoorid (pooi läbimõõt > 2 nm) [13-14].

## 2.4 Struktuuranalüüsi meetodid

### 2.4.1 Raman spektroskoopia

Väga sobilik mittedestruktiivne meetod kirjeldamaks kristallilise, nanokristallilise ja amorfse süsiniku karakteristikuid on Raman spektroskoopia. Eksperiment on lihtne, kiire, teostatav toatemperatuuril ja normaalarõhul ning proovi saab analüüsida ehedalt, töötlemata [23]. Süsiniku Raman spektris esinevad tüüpiliselt kaks intensiivset piiki  $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$  ja  $\sim 1340\text{ cm}^{-1}$ , mida kutsutakse vastavalt G (graphitic) ja D (disordered) piikideks.



**Joonis 3.** Tüüpiline amorfse süsiniku Raman spekter, kus D piik iseloomustab struktuuri korrapäratust ja G piik grafeeni lehtede korrapära.

Nende piikide olemasolu, asukoht, intensiivsuste suhe ( $I_D/I_G$ ) ja laius piigi poolkõrgusel on põhilised parameetrid iseloomustamaks vastavat süsinikmaterjali [23]. Spektri G piik tekib tasapinnaliste paarissüsinike  $sp^2$  sidemete valentsvõnkumisest ja omab  $E_{2g}$  sümmeetriat. G piigi laienemine näitab süsiniku sidemete korrapäratuse kasvu ja laius poolkõrgusel iseloomustab grafeeni kihtide korrapära. Spektri D piik iseloomustab kuuelüliliste süsiniku tsüklite  $sp^2$  võnkumisi ja omab  $A_{1g}$  sümmeetriat. Ideaalses grafiidis D piiki ei esine ja seetõttu saab tema intensiivsuse järgi iseloomustada amorfse süsiniku korrastatuse astet. Piikide intensiivsuste suhe  $I_D/I_G$  näitab süsinikmaterjali grafiitsuse astet: mida väiksem  $I_D/I_G$  suhe, seda grafiitsem süsinik ja seda suurem on süsiniku kristalliitide keskmine läbimõõt ( $L_a$ ).  $L_a$  leidmiseks saab kasutada lihtsustatud Tuinstra ja Koeningi (T-K) valemit [24]:



$$L_a = C(\lambda)(I_D/I_G)^{-1}, \quad (3)$$

kus  $I_D$  ja  $I_G$  on vastavalt D ja G piigi intensiivsused või pindalad ja  $C(\lambda)$  on kasutatud laseri lainepikkusest sõltuv konstant. Konstant  $C(\lambda)$  avaldub järgnevalt:

$$C(\lambda) \approx C_0 + \lambda C_1, \quad (4)$$

kus  $C_0 = -12,6$  nm ja  $C_1 = 0,033$ . Antud valem eeldab, et uuritava süsinikmaterjali kõik süsinik – süsinik sidemed on  $sp^2$  hübriidisatsioonis ja kristalliidid on suuremad kui 2 nm [26]. Amorfsemate materjalide puhul, kus kristalliitide mõõtmed on väiksemad saab kasutada Ferrari – Robertsoni (F – R) valemit:

$$I_D/I_G = C'(\lambda)L_a^2, \quad (5)$$

kus  $C'(\lambda)$  on lainepikkusest sõltuv konstant. F – R valem on amorfsete süsinike uurimiseks universaalsem, kuna vähese korrastusastmega süsinikes võib esineda  $sp^3$  sidemeid ja kristalliidid võivad olla väiksema läbimõõduga. [23, 26]

Kuna amorfse süsiniku Raman spektri D ja G piigid tavaliselt kattuvad, ei ole nende ekstraheerimine spektrist lihtne. Selleks kasutatakse mitmesuguseid matemaatilisi mudeleid. Enamasti kasutatakse spektri sobitamiseks Gaussi, Lorentzi või Breit–Wigner–Fano (BWF) mudelit [23-24]. Grafiitsemad materjale sobitatakse tavaliselt Lorentzi mudeli järgi, kus  $L_a$  arvutamiseks kasutatakse  $I_D$  ja  $I_G$  piikide kõrgusi. Amorfsemate struktuuride puhul kasutatakse enamasti Gaussi mudelit ja piikide aluseid pindalasid. Alternatiivne meetod on Breit–Wigner–Fano, kus G piigile rakendatakse BWF profiil ja D piigile Lorentzi profiil [23,26].

## 2.4.2 Röntgendifraktsioonanalüüs

Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD) on mittedestruktiivne analüüsimeetod, mis annab infot aine kristallograafilisest struktuurist, keemilisest koostisest ja füüsikalistest omadustest. Meetod baseerub hajunud röntgenkiirguse intensiivsuse ja hajumisnurga funktsioonil [27]. Röntgenkiirguse ja tekkivate difraktsioonirõngaste vahelist nurka kutsutakse hajumisnurgaks  $2\Theta$ . Braggi seadusest tulenevalt on iga tekkinud difraktsioonmaksimum vastavuses uuritava kristalli Bravaisi võre vektori G-ga. Turbostraatse süsiniku või osaliselt grafitiseerunud süsiniku pulbri röntgendifraktogrammidel esineb tavaliselt neli difraktsiooni maksimumi.

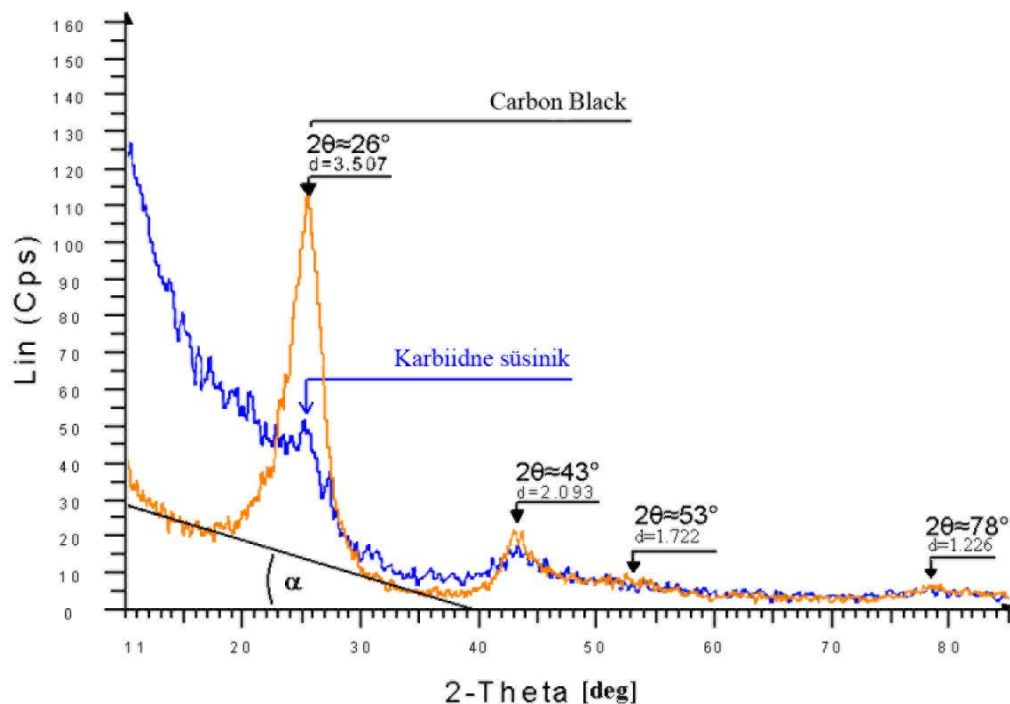
Paralleelselt orienteeritud grafeeni kihtidele vastavad 002 ja 004 ja grafeeni korrapära iseloomustavad 10 ja 11 Braggi difraktsioonpiigid [27-28]. Keskmine kristalliidi läbimõõt  $L_a$  ja keskmine kristalliidi kõrgus  $L_c$  on leitav Sherreri valemist:

$$L_{a,c} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (6)$$

kus  $K$  on konstant, mis sõltub peegeldustasandist,  $\lambda$  on kasutatud röntgenkiirguse lainepikkus,  $\beta$  on uuritava piigi laius poolel kõrgusel radiaanides  $2\theta$  skaalas ja  $\theta$  on piigi asukoht radiaanides [27]. Oluliseks parameetriks röntgendifraktsioonspektris on tõusunurk  $\alpha$ , mis näitab amorfse süsiniku osakaalu uuritavas süsiniku proovis. Süsiniku XRD spektrist saab leida ka uuritava materjali suhtelise grafiitsuse ( $G$ ), kasutades valemit [28]:

$$G = \frac{\frac{I_{002}}{I_{10}}}{C_{emp}} 100\%, \quad (7)$$

kus  $I_{002}$  ja  $I_{10}$  on vastavate piikide integreeritud intensiivsused ja  $C_{emp}$  on empiiriline konstant.

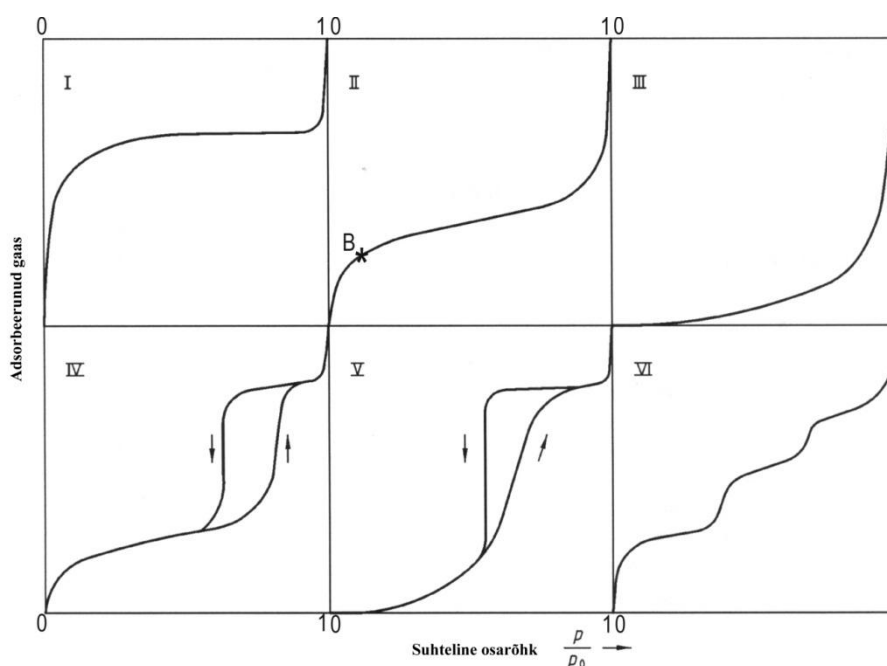


**Joonis 4.** Tüüpilised pulbrilise süsiniku XRD spektrid, kus näidatud põhiliste turbostraatsele grafiidile iseloomulike difraktsiooni maksimumide asukohad ja süsiniku amorfstest iseloomustav 002 piigi alune tõusunurk  $\alpha$ .

### 2.4.3 Lämmastik-adsorptsioonanalüüs

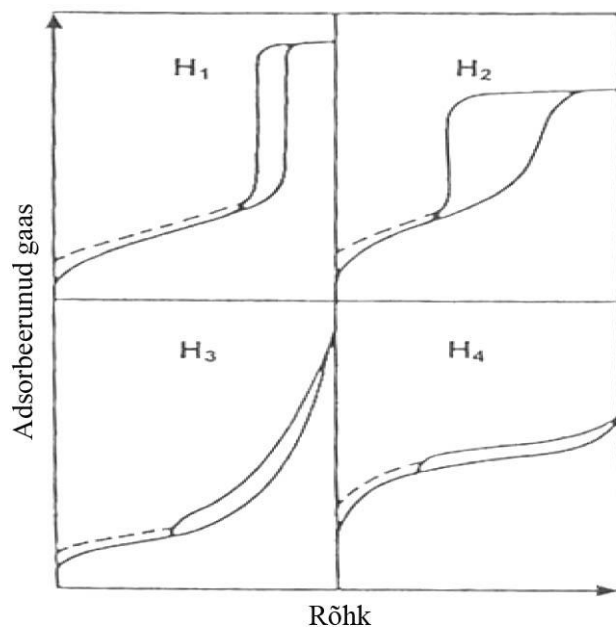
Gaasi kokkupuutel tahkisega osad gaasi molekulid jäävad tahkise pinna külge ehk adsorbeeruvad. Adsorptsiooni saab jaotada füüsikaliseks ja keemiliseks adsorptsiooniks. Füüsikalise adsorptsiooni käigus ei teki adsorbendi ja gaasi vahel keemilisi sidemeid ning keemilise adsorptsiooni puhul tekib [31]. Kui mõõta tahkise pinnale adsorbeerunud gaasimolekulide kogust erinevatel rõhkudel ja hoides temperatuuri konstantsena, saadakse graafik, mida tuntakse adsorptsiooni isotermina. Isotermide kuju võib olla väga erinev ja see sõltub: kasutatavast adsorbendist, adsorbaadist ja gaasi ja tahkise intermolekulaarsetest interaktsioonidest.

Süsinikmaterjalide poorse struktuuri iseloomustamiseks ja kvantitatiivsete poorsuse karakteristikute saamiseks kasutatakse laialdaselt madalatemperatuurset lämmastik adsorptsioonanalüüsi, kus  $N_2$  adsorptsiooni/desorptsiooni isotherm mõõdetakse lämmastiku keemistemperatuuril (77 K). IUPAC-i klassifikatsiooni järgi on olemas kuus põhilist isotermi tüüpi [33], mis on toodud joonisel 5.



**Joonis 5.** Adsorptsiooni isoterimid IUPAC-i järgi. Tüüp I – väga mikropoorne materjal, tüüp II – väikese poorsusega või makropoorne materjal, tüüp III – nõrga adsorptsioonienergiaga materjalid, tüüp IV – kõrge adsorptsioonienergiaga mesopoorse materjalid, tüüp V – madala adsorptsioonienergiaga mesopoorse materjalid, tüüp VI – mittepoorne kihiline materjal.

I tüüpi isothermidele on omane pikk platoo, mis viitab väga mikropoorsele materjalile, kus küllastus saavutatakse juba madalatel osarõhkudel. II tüüpi isothermid iseloomustavad mittepoorseid või makropoorseid aineid. III tüüpi isotherme ei esine väga sageli ja need on iseloomulikud nõrga adsorbent – adsorbaat energiaga adsorptsiooni protsessidele. Tüüpiliseks III tüüpi isothermi esindajateks on orgaanilised polümeerid. IV tüüpi isothermid sarnanevad tüüp II isothermidega, kuid omavad hüstereesisilmust, mis on põhjustatud kapillaarsest kondensatsioonist mesopoorides. Sellised isothermid on iseloomulikud materjalidele, mis on mesopoorised ja omavad kõrget adsorptsioonienergiat. V tüüpi isothermid ei ole samuti väga laialdaselt levinud. Nad omavad hüstereesisilmust ja iseloomustavad mesopoorset materjali, millel on nõrk adsorptsiooni energia võrreldes adsorbaat – adsorbaat energiaga. VI tüüpi isothermid iseloomustavad mittepoorseid ja kihilisi materjale, kus adsorptsioon toimub samm-sammult ehk kiht-kihi haaval. Isothermi sammu kõrgus iseloomustab materjali monokihi mahtuvust [32]. Isothermidel esinevad hüstereesisilmused jaotuvad omakorda neljaks: H1 – H4, mis on toodud joonisel 6.



**Joonis 6.** IUPAC-i hüstereesisilmuste jaotus. H1 tüüp – kitsa pooride suuruse jaotusega materjal, milles poorid on omavahel ühenduses, H2 tüüp – kitsa pooride suuruse jaotusega materjal, H3 ja H4 tüüp – materjalid, mis omavad pilulaadse geomeetriaga poore.

H1 tüüpi hüstereesisilmused kirjeldavad materjale, millel on kitsas pooride suuruse jaotus ja poorid on omavahel seotud. H2 tüüpi hüsterees esineb tüüpiliselt materjalide puhul, mis omavad kitsast pooride suuruse jaotust. H3 ja H4 tüüpi hüsterees iseloomustab materjale, kus poorid on pilulaadse geomeetriaga [31-32].

Erinevate materjalide võrdlemiseks on vajalik adsorptsiooni-desorptsiooni isothermide kvantitatiivne interpreteerimine. Erinevaid matemaatilisi interpreteerimismudeleid on palju, kuid kõige levinumad on Brunauer–Emmett–Teller (BET), Langmuir, Dubinin–Radushkevich (D – R) ja t – plot meetod [33]. BET meetod on laialdaselt kasutuses poorsete materjalide eripinna määramiseks, kuid ei kirjelda tervet isothermi ja parima tulemuse saamiseks on rakendatav kuni suhtelise rõhuni  $p/p^0 = 0,15$  [33]. BET matemaatiline mudel on esitatud järgmiselt:

$$\frac{p}{V(p^0-p)} = \frac{1}{V_m} + \frac{(c-1)p}{V_m c p^0}, \quad (8)$$

milles  $V$  on adsorbendi kogus suhtelisel rõhul  $p/p^0$  [ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ] ja  $V_m$  on monokihi mahtuvus [ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ],  $c$  on keskmine adsorptsiooni energia,  $p$  on tasakaalurõhk ja  $p^0$  küllastusrõhk. Langmuiri meetod (Langmuiri adsorptsiooni mudel) iseloomustab adsorbeerunud aine kogust kindlatel osarõhkudel fikseeritud temperatuuri juures. Langmuiri valem on esitatud järgmiselt:

$$\frac{p}{n^a} = \frac{1}{b n_m^a} + \frac{p}{n_m^a}, \quad (9)$$

kus  $p$  on tasakaalurõhk [Pa],  $p^0$  on küllastusrõhk [Pa],  $n^a$  adsorbeerunud aine kogus [ $\text{mmol g}^{-1}$ ] ja  $n_m^a$  on monokihi mahtuvus [ $\text{mmol g}^{-1}$ ] [33]. D – R mudel iseloomustab isotherme madala suhtelise rõhu juures ja valem on esitatud järgnevalt:

$$W = W_0 \exp(-BT/\beta(\log^2(p^0/p))), \quad (10)$$

kus  $W$  on adsorbendi ruumala mikropoorides [ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ],  $W_0$  on koguruumala mikropooride süsteemis [ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ]. D – R valem on matemaatiliselt tuletatud Rayleighi, Gaussi ja Lorentsi valemitest ja ei baseeru adsorptsiooni protsessil [23]. Isothermide analüüsimiseks kasutatav t – plot meetod eeldab, et kindlas isothermi piirkonnas on adsorptsioon mikropooridesse lõppenud, kuid adsorptsioon suurematesse pooridesse veel kestab [33]. Sellist mudelit kirjeldab lihtne lineaarne funktsioon:

$$a(x) = a_{\text{micro,max}} + k S_{\text{ext}} t_{\text{layer}}(x), \quad (11)$$

kus  $x = p/p_0$ ,  $a_{\text{micro,max}}$  on adsorbeerunud aine kogus küllastatud mikropoorides [ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ],  $S_{\text{ext}}$  mikropooridest suuremate pooride eripind [ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ],  $t_{\text{layer}}$  adsorbeerunud aine statistiline paksus [nm], mis leitakse Harkins – Jura või Halsey (Frenkel – Halsey – Hill) valemeid kasutades.

## 2.5 Elektrokeemilised uurimismeetodid

### 2.5.1 Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia (EIS)

Elektrokeemiline impedants spektroskoopia (EIS) on üks kõige laialdasemalt kasutatav analüütiline tööriist iseloomustamiseks erinevate materjalide elektrokeemilisi omadusi, kuid ka keemilisi vooluallikaid, sealhulgas superkondensaatoreid, mille elektrodid koosnevad suure eripinnaga poorsest süsinikust. Elektrokeemiline impedants spektroskoopia põhineb lainefunktsioonil

$$U(t) = V_0 \sin(\omega t), \quad (12)$$

kus  $\omega = 2\pi f$  on ringsagedus ja  $f$  vahelduvvoolu sagedus (0,01 Hz – 100 kHz).

Kui kondensaator ja takisti on ühendatud järjestikku, siis voolutugevus vastab võrrandile:

$$i(t) = C \cdot dU(t)/dt = C\omega_0 V_0 (\omega t + \varphi), \quad (13)$$

Antud võrrandis on  $\varphi$  faasinihe (ideaalse kondensaatori jaoks vastab  $\varphi$  väärtus  $-90^\circ$ ) ja  $V_0$  on vahelduvvoolu pinge amplituud. Tavaliselt on elektrokeemilistes süsteemides  $\varphi \leq -90^\circ$ , mida põhjustab süsteemis nullist erinev efektiivne, suhteline järjestiktakistus või dielektrilise materjali polarisatsioonil esinev takistus. Polarisatsioonitakistus on tingitud, kas solvendi molekuli dipoolide orientatsioonist ja/või iooni adsorptsioonist elektroodi pinnale. Mõlemate protsesside takistusi saab jälgida kõrgematel sagedustel. EIS vastava funktsiooni graafiku y-teljele vastab imaginaarne impedants  $Z''$ , mis avaldub kujul:

$$Z'' = 1/j\omega C = -j/\omega C, \quad (14)$$

Reaalsetes EKK süsteemides tuleb lisaks  $Z''$  arvestada ka oomilise järjestiktakistuse  $R$  olemasolu. X-teljel on vastavalt impedants  $Z' = R$ . Seega väljendub superkondensaatori impedants järjestiktakistuse puhul järgnevalt:

$$Z = Z' + Z'' = R_s + 1/j\omega C_s, \quad (15)$$

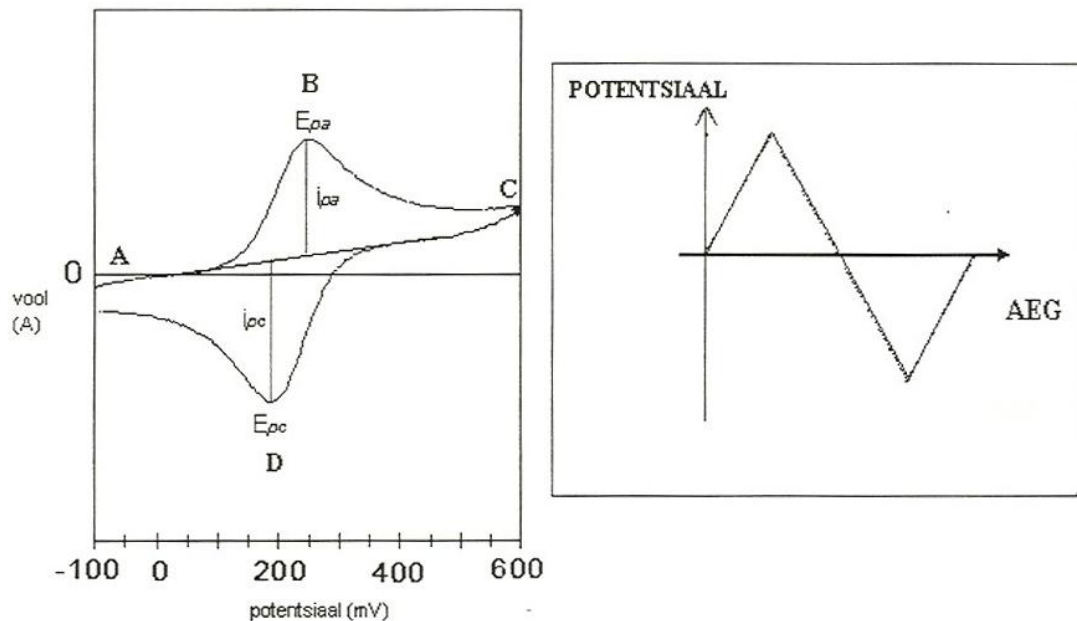
Antud võrrandist saab sagedusanalüüsi meetodiga määrata  $R_s$  ja  $C_s$ . Reaalse superkondensaatori impedantsi  $Z'$  leidmine on ülalpool kirjeldatud valmeist palju keerulisem, kuna takistus ja mahtuvus sõltuvad peamiselt elektroodi poorsest struktuurist, kasutatavast elektrolüüdist, separaatormaterjali omadustest ja mõõteraku disainist [34].

### 2.5.2 Voltamperomeetria

Voltamperomeetria on rühm elektroanalüüsi meetodeid, mida kasutatakse enamasti analüütilises keemias ja tööstuses faasidevahelise piirpinna ja faasi sisemuses esinevate protsesside uurimiseks. Üks levinum viis nende protsesside määramiseks on laadimiskõverate meetod, mida tuntakse ka galvanostaatilise meetodi nime all. Meetod põhineb sellel, et elektroodi läbib mingi hulk laengut  $q$  ja uuritakse elektrodipotentsiaali sõltuvust läbijuhitud laengust. Konstantse voolutugevuse korral kirjeldavad meetodi laadimiskõverad potentsiaali ajalist sõltuvust. Laadimiskõverate meetod on tihedalt seotud voltamperomeetriliste (potentsiodünaamiliste) meetoditega, kus elektrookeemilisele süsteemile rakendatakse lineaarset potentsiaali  $E$  muutust ja registreeritakse voolu  $I$  muutus. Saadud andmetest koostatakse I-E kõver, mida kutsutakse ka voltamperogrammiks [35].

### 2.5.3 Tsükliline voltamperomeetria (CV)

Ainete elektrookeemiliste omaduste uurimiseks kasutatakse tsüklilise voltamperomeetria (CV) meetodit. Antud meetod on sammu võrra edasiarenenum, kui potentsiodünaamiline voltamperomeetria, kus eksperiment lõppeb, kui tööelektroodi potentsiaal on jõudnud maksimumi. Tsüklilises voltamperomeetrias kasvab tööelektroodi potentsiaal esmalt maksimumi ja seejärel kahaneb miinimumi (sellist potentsiaali maksimumide ja miinimumide vaheldumist võib ühe eksperimendi käigus toimuda mitmeid kordi). Samal ajal registreeritakse elektrookeemilises süsteemis tekkiva voolu muutus ning saadakse voltamperogramm (joonis 7).



**Joonis 7.** Tsüklilise voltammogrammi ja potentsiaali ajalise laotuse iseloomulik kuju.

### 2.5.4 Konstantse voolu meetod

Antud meetod on kõige enam kasutatav meetod poorsete süsinikmaterjalide parameetrite hindamiseks. Meetodis rakendatakse konstantset voolu elektrokeemilisele mõõterakule, mõõtes samal ajal potentsiaali muutust ajas. Tulemustest saab arvutada laenguhulka, mahtuvust, takistust ja palju teisi parameetreid. Väga lühikese ajavahemiku jooksul avaldub potentsiaali muutus  $\Delta E$  järgnevalt:

$$\Delta E = I \cdot R, \quad (16)$$

Süsinikmaterjali laadimisel saab kõveralt  $E(t)$  vs.  $t$  määrata otseselt laengu  $\Delta q$ , mis väljendub kujul:

$$\Delta q = I dt, \quad (17)$$

Süsiniku integraal-mahtuvused saab arvutada tühjenemiskõvera tõusust vastavalt valemile:

$$C = I(dt/\Delta E), \quad (18)$$



Süsinikmaterjalide mahtvuslikke parameetreid väljendatakse reeglina gravimeetrilise mahtvusena ( $C_G$ ), mis on mahtvus süsiniku massi kohta.

$$C_G = \frac{C}{m}, \quad (19)$$

kus  $C$  ja  $m$  on vastavalt süsinikmaterjali mahtvus ja mass.

### 3. Eksperimentaalne osa

Käesoleva töö eksperimentaalne osa keskendub mitmesuguste karbiidset päritolu süsinikmaterjalide (CDC) pinna järeltöötlusele, funktsionaliseerimisele ja omaduste analüüsile. Töö on jagatud 3 ossa, milledest esimene käsitleb CDC keemilist aktivatsiooni kaaliumhüdroksiidiga. KOH-aktiveerimisel uuriti kolme erinevat päritolu karbiidset süsinikmaterjali ja teostati aktiveerimist erinevatel aktivaator – süsinik massisuhetel. Teine osa käsitleb füüsikalise aktivatsiooni mõju titaankarbiidist valmistatud süsinikmaterjalide poorsusele ja elektrokeemilistele omadustele. Kolmandas osas käsitletakse erinevate pindmodifitseeritud CDC materjalide uurimist klassikaliste VOC ühendite adsorptsiooniks.

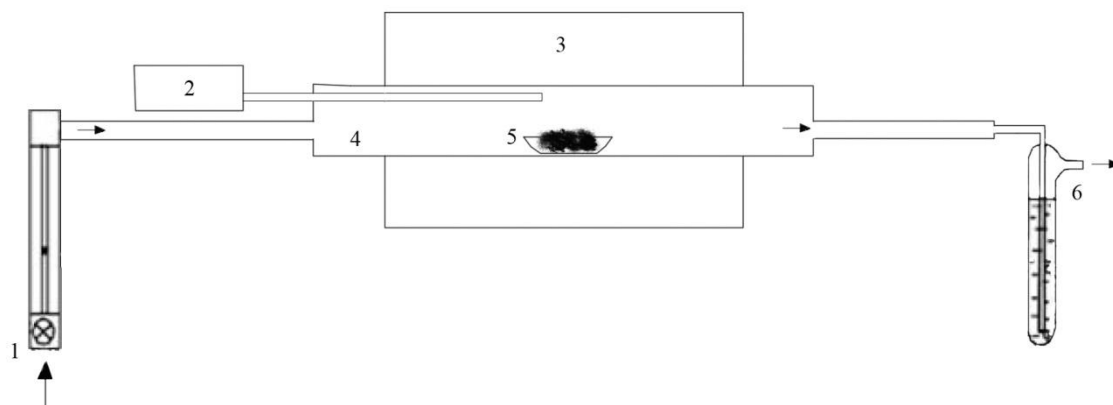
#### 3.1 Süsinikmaterjali süntees

Antud töös kasutatud süsinikmaterjalid sünteesiti Skeleton Technologies OÜ-s. CDC süntees viidi läbi statsionaarses horisontaalses reaktoris, mille südamik oli valmistatud kvartsist ( $\text{SiO}_2$ ), et tagada vastupanu  $\text{Cl}_2$  (AGA, 2.8) korrosiivsele toimele ja kõrgele sünteesitemperatuurile. Sünteesi põhireaktsioon viidi läbi tingimustes, kus tekkinud kõrvalprodukt (metalli kloriid) oleks gaasifaasis. Kõrvalprodukt ja jääk-kloor juhiti kandegaasiga reaktsioonikeskkonnast välja, kus see neutraliseeriti leelise lahusega. Reaktsiooni käigus süsiniku pinnale adsorbeerunud kloori ühendite lõplikuks eemaldamiseks, töödeldi tekkinud süsinikmaterjali gaasilise vesinikuga temperatuuril  $800^\circ\text{C}$  hetkeni, mil väljuvate gaaside vesilahuse pH muutus neutraalseks.

## 3.2 Süsinikmaterjali pinna järeltöötlus

### 3.2.1 Keemiline aktiveerimine kaaliumhüdroksiidiga

Süsiniku järeltöötamiseks KOH-ga valiti kolm erineva struktuuriga karbiidset päritolu süsinikmaterjali, millest esimene valmistati kuubilise kristallvõrega TiC (H.C Starck, 1 – 3  $\mu\text{m}$ ) astmelisel kloreerimisel 950 °C ja 800 °C juures [6]. Teised 2 süsinikmaterjali valmistati romboeedrilise struktuuriga  $\text{Al}_4\text{C}_3$  (Alfa Aesar, 99+% 1-5  $\mu\text{m}$ ) kloreerimisel vastavalt 700 °C ja 1000 °C juures [Carbon 2001]. Keemilise aktivatsiooni teostamiseks segati sünteesitud süsinikpulber portselanist uhmris 15 minuti vältel KOH (Merck, B276021) pulbriga kasutades selleks erinevaid C – KOH kaalutiste suhteid. Saadud segu asetati kvartsist alusele ja kuumutati toruahjus argooni voolus (500 ml/min), kuni valitud aktivatsiooni temperatuuri saavutamiseni. Aktiveerimiseks kasutatud aparatuuri põhimõtteline skeem on toodud joonisel 8.



**Joonis 8.** Aktiveerimisel kasutatud aparatuuri põhimõtteline skeem. 1 – argooni gaasivoolu kontrolleri, 2 – temperatuuri kontrolleri ja termopaari, 3 – küttekiha, 4 – reaktori kvartsist südamik, 5 – proov kvartsist alusel, 6 – vesilukk

Temperatuuri gradient oli kuumutamisel ~40 °C/min kuni saavutati maksimaalne etteantud temperatuur 800 °C, mis loeti ka aktivatsiooni algusajaks. Kõikide proovide aktivatsiooni kestuseks oli 2 h. Süsinik – aktivaatori kaalutiste suhted erinevates eksperimentides on toodud tabelis 1.

**Tabel 1.** Süsiniku lähtekarbiidid ja süsinik aktivaator massisuhted.

*CDC	Massisuhe				
	[C - KOH]				
TiC 950/800 °C	1 - 0,5	1 - 1	1 - 2	1 - 3	1 - 4
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> 700 °C	-	1 - 1	1 - 2	1 - 3	-
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> 1000 °C	-	1 - 1	1 - 2	1 - 3	-

*\*Materjali nimetuses vastava karbiidi süsinikuks kloreerimisel kasutatud temperatuur. Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> erinevatel kloreerimistemperatuuridel valmistatud süsinikke nimetatakse edaspidi AlC700 (kloreeritud 700 °C juures) ja AlC1000 (kloreeritud 1000 °C juures).*

Pärast aktiveerimist lasti reaktor süsinikmaterjaliga 24h kestel jahtuda argooni atmosfääris toatemperatuurini, mille järel süsinik pesti esmalt 1M soolhappega, et eemaldada võimalikud hüdrosiidi jäägid ja siis destilleeritud veega kuni pH neutraliseerumiseni. Pestud proove kuivatati 100 °C juures 10 h kerge argooni voolu all. Süsiniku proovidele viidi läbi gravimeetiline benseeni adsorptsioonanalüüs. Proove kuumutati vaakumis 300 °C juures 1 h vältel. Kuumutatud proovid asetati alusega kaaluklaasile, mille põhjas oli benseenikiht ja fikseeriti algkaal. Mõõtmised viidi läbi normaalarõhul ja toatemperatuuril analüütilisel kaalul (AND HR-202), mis võimaldab automaatset kaalutise registreerimist. Kaalutis registreeriti 10 sekundiliste intervallidega hetkeni, mil püstitus adsorptsiooni/desorptsiooni tasakaal (proovi kaalutis stabiliseerus). Benseeni gravimeetiline adsorptsioon ( $W_S$ ) arvutati vastavalt valemile:

$$W_S = \frac{m_2 - m_1}{m_1 d_{\text{benseen}}}, \quad (20)$$

kus  $m_1$  ja  $m_2$  on vastavalt proovi alg- ja lõppkaalutis ja  $d_{\text{benseen}}$  on benseeni tihedus vastaval temperatuuril.

Madalatemperatuursed N<sub>2</sub> sorptsioonimõõtmised viidi läbi Skeleton Technologies OÜ-s kasutades Gemini Sorptometer 2375 (Micrometrics) analüsaatorit. Proove kuumutati 12 h vältel 300 °C juures ja seejärel täideti mõõtmisüsteem argooniga. Eripind ( $S_A$ ) ja pooride koguruumala ( $V_{\text{TOT}}$ ) arvutati lähtuvalt BET ja Langmuir teooriatele mitme punkti meetodil.

Eripind leiti allpool lämmastiku suhtelist rõhku  $P/P_0 = 0,2$  ja pooride koguruumala määrati küllastusrõhu lähedal  $P/P_0 = 0,97$ . Mikropooride ruumala ( $V_\mu$ ) leiti madalatemperatuurse lämmastiku sorptsiooni isothermilt kasutades *t-plot* meetodit. Keskmine poori diameeter (APS) arvutati vastavalt valemile:

$$APS = \frac{2V_{TOT}}{S_A} . \quad (21)$$

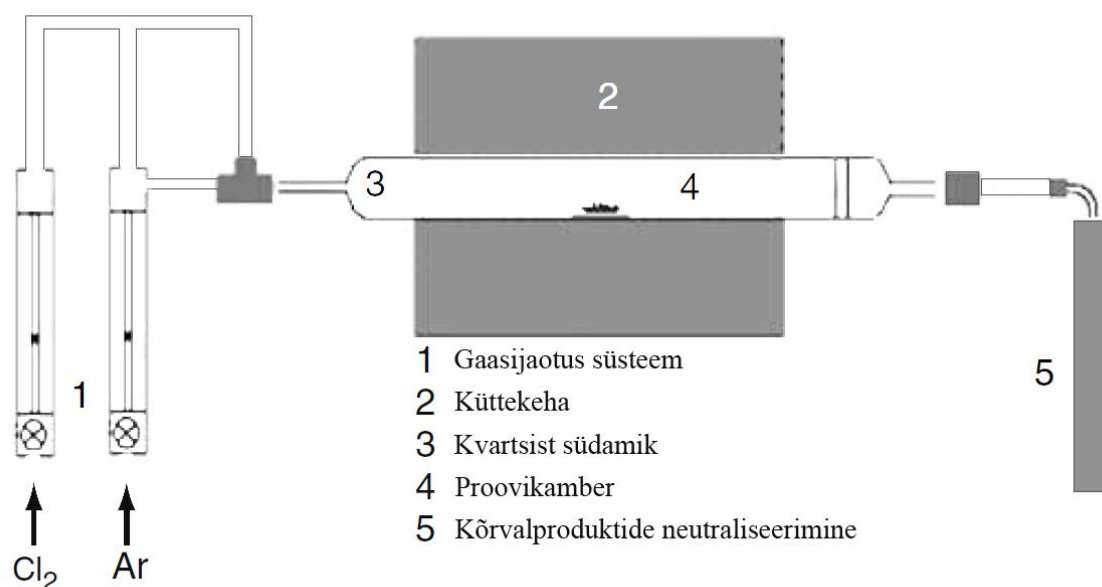
kus  $V_{TOT}$  on pooride koguruumala ja  $S_A$  on süsiniku eripind vastavalt BET teooriale.

Töödeldud süsinikuproovide röntgendifraktsioonanalüüs viidi läbi Siemens difraktomeetriga ja röntgendifraktogrammidele leiti Scherrer'i valemit kasutades keskmine kristalliidi suurus  $L_a$  ja kristalliidi kõrgus  $L_c$ . Lisaks leiti difraktogrammilt saadud andmete põhjal proovide suhteline grafiitsus.

Aktiveeritud süsinikuproove analüüsiti ka mikro-Raman spektroskoopia abiga. Mõõtmised viidi läbi Renishaw inVia Raman Microscope spektromeetriga, kasutades 20 kordset suurendust ja Nd:YAG laserit ( $\lambda = 514 \text{ nm}$ ), mille võimsus oli 10 %. Proovide laserkiirgusega eksponeerimisaeg oli 30 s ja andmed registreeriti kasutades Wire 3.0 programmi. Raman spektrite kvantitatiivseks analüüsiks viidi läbi spektrite sobitamine Lorentzi mudeli järgi andmetöötlusprogrammiga Origin Pro 8.

### 3.2.2 Füüsikaline aktiveerimine

Karbiidset päritolu süsinikmaterjal CDC valmistati TiC (H.C Starck, 1.5 – 3 µm) pulbri kloreerimisel horisontaalses kvartsist südamikuga reaktoris 950°C juures. Reaktori põhimõtteline skeem on toodud joonisel 9.



**Joonis 9.** Sünteesireaktori põhimõtteline skeem.

Saadud CDC pulbrit töödeldi erinevate reagentidega nagu: veeaur, vesi ja lämmastikhape. Järeltöötlus veeauruga (CDC + veeaur) viidi läbi horisontaalses kvartsist toruahjus 900 °C juures, kusjuures veeaur viidi reaktoris argooni voolus selliselt, et 70 °C-ni kuumutatud destilleeritud veest juhiti läbi argooni (1 l/min) ühe tunni jooksul. Pärast veeauruga aktiveerimist kuumutati proovi ühe tunni jooksul 800°C juures argooni atmosfääris. Järeltöötamise käigus oksüdeeriti 30% CDC massist. CDC järeltöötlusel veega (CDC + H<sub>2</sub>O) keedeti süsinikmaterjali 1 tunni vältel destilleeritud vees, pärast mida süsinik filtreeriti ja kuumutati 1 tunni jooksul 900 °C juures argooni atmosfääris, millega kaasnes süsiniku massikadu 7%. Sarnaselt CDC + H<sub>2</sub>O järeltöötlusele toimiti ka lämmastikhappe järeltöötlusel (CDC + HNO<sub>3</sub>), kus süsinikmaterjali kuumutati 35 minuti jooksul 60 °C kontsentreeritud HNO<sub>3</sub> lahuses, pesti destilleeritud veega kuni pH neutraliseerumiseni, filtreeriti ja kuumutati argooni atmosfääris 900 °C juures tund aega. Proovid nimedega CDC + H<sub>2</sub>O + veeaur ja CDC + HNO<sub>3</sub> + veeaur kujutavad endast järeltöötlust, kus esmalt töödeldi CDC-d kuumas vees või

lämmastikhappes ja hiljem viidi läbi veeauruga töötlus. Antud proovide sorptsiooni karakteristikud on esitatud tabelis 2.

**Tabel 2.** Kasutatud süsinikmaterjalid ja nende poorsuse karakteristikud leitud madalatemperatuurse  $N_2$  adsorptsiooni isothermidelt.  $S_A$  – süsiniku eripind vastavalt BET teooriale,  $V_{TOT}$  – pooride koguruumala,  $V_\mu$  – mikropooride koguruumala, APS – keskmine poori diameeter.

	$S_A$	$V_{TOT}$	$V_\mu$	APS
	$[m^2 g^{-1}]$	$[cm^3 g^{-1}]$	$[cm^3 g^{-1}]$	$[nm]$
CDC	1559	0.77	0.61	0.99
CDC+H <sub>2</sub> O	1569	0.79	0.61	1.00
CDC+HNO <sub>3</sub>	1664	0.84	0.64	1.00
CDC+veeaur	2251	1.21	0.83	1.07
CDC+H <sub>2</sub> O+veeaur	2234	1.17	0.83	1.05
CDC+HNO <sub>3</sub> +veeaur	2296	1.18	0.84	1.03

Aktiveeritud süsinikmaterjalidest valmistati kolme-elektroodsed mõõterakud, et analüüsida nende elektrokeemilisi omadusi. Mõõteraku abielektroodiks ( $S = 100 \text{ cm}^2$ ) oli suurepinnaline süsinikkangas, mis oli ühelt poolt kaetud alumiiniumiga. Abielektroodi mahtuvus oli tunduvalt suurem elektroodi kaksikkihi mahtuvusest. Võrdluselektroodiks oli küllastatud kalomelektrood (SCE). Uuringus kasutatud trimetüültetrafluoroboraadi (TEMA, Stella Chemica Corporation) elektrolüüt lahused valmistati kuivboksis. Solvendina kasutati atsetonitriili (AN, Riedel de Haën,  $H_2O < 0,003$ ). Valmis töölahus valati mõõterakku ning küllastati ühe tunni jooksul argooniga, et vabaneda hapnikust. Uuritavast materjalist valmistatud elektrood oli kaetud ühelt poolt alumiiniumiga. Uuritava elektroodi pindala oli  $0,43 \text{ cm}^2$  ja paksus  $100 \pm 3 \text{ }\mu\text{m}$ . Vabanemaks süsinikelektroodide pinnale adsorbeerunud gaasidest ja veest vakumeeriti elektroode  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  juures 4 tundi. Valmistatud mõõterakke

uuriti elektrokeemilise impedantsspektroskoopiaga (EIS), konstantse vooluga tsükleerimisel (GS) ja tsüklilise voltamperomeetriaga (CV), et analüüsida järeltöödeldud süsinik elektroodide sobivust elektrokeemilistesse kaksikkihi kondensaatoritesse.

### 3.2.3 Pindmodifitseeritud CDC VOC adsorptsioon

Pindmodifitseeritud süsinike adsorptsioon analüüsiks valmistati kloreerimise meetodil titaan karbiidist (H.C. Starck) 950 °C juures karbiidset päritolu süsinik. Saadud süsiniku pinda töödeldi erinevate reagentidega ( $H_2O + Cl_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $CO_2$  ja  $NH_3$ ) ning uuriti töödeldud proovide adsorptsioonivõimet üheksa erineva kerglenduva orgaanilise ühendi suhtes. Vee ja  $Cl_2$  järeltöötlusel töödeldi CDC-d veeauruga ühe tunni jooksul horisontaalses kvartsist toruahjus 900 °C juures, kusjuures veeaur viidi reaktorisse argooni voolus selliselt, et 70 °C-ni kuumutatud destilleeritud veest juhiti läbi argooni (1 l/min). Pärast veeauru töödeldi CDC-d kvartsist südamikuga reaktoris klooriga (0,5 l/min;  $T = 900\text{ °C}$ ;  $t = 1\text{ h}$ ). Hapetega järeltöötlusel kuumutati proove vastavas kontsentreeritud happes, hiljem filtreeriti ja pesti destilleeritud veega pH taseme neutraliseerumiseni. Pestud proove kuumutati argooni atmosfääris 900 °C juures tund aega. Täpsed järeltöötamise temperatuurid ja ajad on toodud tabelis 3.

**Tabel 3.** Süsinikmaterjali happega järeltöötlusel kasutatud reagentid, kuumutamise ajad ja temperatuurid. \*Pliidi temperatuur, lahuse temperatuur tõusis kuni 140 °C.

Reagent	T [°C]	t [min]
$H_2SO_4$	60-70*	90
$HNO_3$	70	15
$HCl$	70	60

$H_2$  ja  $CO_2$  järeltöötlustel asetati proovid kvartsist südamikuga ahju ja kuumutati argooni atmosfääris temperatuurini 800 °C.  $H_2$  töötlusel juhiti süsiniku proovile gaasilist vesinikku 0,5 l/min ja  $CO_2$  töötlusel süsinikdioksiidi 0,3 l/min.  $NH_3$  töötlusel asetati süsiniku proov kvartsist südamikuga ahju ja kuumutati argooni voolu all 800 °C juures kolm tundi. Argooni vool (0,5 l/min) läbis kogu töötamise kestel tahke  $NH_4NO_3$  ja  $NaOH$  segu. Töötlus loeti lõppenuks, kui  $NH_3$  eraldumine lõppes.

Proovide poorsuse karakteristikud määrati madalatemperatuurse N<sub>2</sub> adsorptsiooni isothermidest ja on toodud tabelis 4.

**Tabel 4.** Kasutatud süsinikmaterjalid ja nende poorsuse karakteristikud määratud madalatemperatuurse N<sub>2</sub> adsorptsiooni isothermidest.

CDC*	Järeltöötlus	S <sub>A</sub>	V <sub>TOT</sub>	V <sub>μ</sub>	APS
		[m <sup>2</sup> /g]	[cm <sup>3</sup> /g]	[cm <sup>3</sup> /g]	[nm]
TiC-950	-	1455	0,676	0,509	0,89
TiC-950	H <sub>2</sub> O + Cl <sub>2</sub>	1865	0,951	0,367	1,02
TiC-950	H <sub>2</sub>	1528	0,743	0,482	0,97
TiC-950	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1525	0,771	0,595	1,01
TiC-950	HNO <sub>3</sub>	1538	0,797	0,572	1,04
TiC-950	HCl	1523	0,762	0,597	1,00
TiC-950	CO <sub>2</sub>	1512	0,74	0,567	0,98
TiC-950	NH <sub>3</sub>	1478	0,737	0,578	1,00

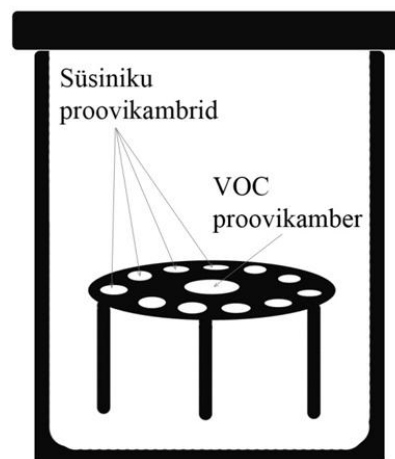
\*Materjali nimetuses on vastava karbiidi süsinikuks kloreerimisel kasutatud temperatuur.

Erinevate kerglenduvate orgaaniliste ühendite aurude tasakaaluline küllastusadsorptsioon mõõdeti nn. eksikaatormeetodil toatemperatuuril (välja arvatud atseetaldehüüd, mis viidi läbi 4 °C juures) ja normaalarõhul. Vahetult enne adsorptsioon analüüsi kuumutati proove kvartsist südamikuga ahjus argooni voolu all (1 l/min) 600 °C juures 60 minutit, et eemaldada süsiniku pinnale adsorbeerunud gaasid. Kuumutatud süsinikuproovid jahutati argooni atmosfääris toatemperatuurile ja kaaluti. Kaalutud süsinikuproovid asetati viaalidesse ja paigutati eksikaatoris asuvale teflonist proovialusele. (joonis 10). Eksikaatorisse, mis oli eelnevalt küllastatud uuritava kerglenduva orgaanilise ühendi (VOC – *volatile organic compound*) aurudega lisati ka vastav VOC. Kasutatud VOC-ide nimekiri on toodud tabelis 5.



**Tabel 5.** *Analüüsil kasutatud VOC ühendid*

VOC	Tootja
<u>Tsükloheksaan</u>	Sigma-Aldrich, 99,9
<u>Atsetoon</u>	Sigma-Aldrich, 99,9
<u>R134a</u>	<u>TcoolGAS</u> , 99,9
<u>Mesitüleen</u>	<u>Fluka</u> , 99,8
<u>Fenool</u>	Sigma-Aldrich, 99+
<u>Etanool</u>	Sigma-Aldrich, 99,5
<u>Etüülatsetaat</u>	Sigma-Aldrich, 99,8
<u>Metanool</u>	Sigma-Aldrich, 99,8
<u>Atseetaldehüüd</u>	<u>Reachim</u>



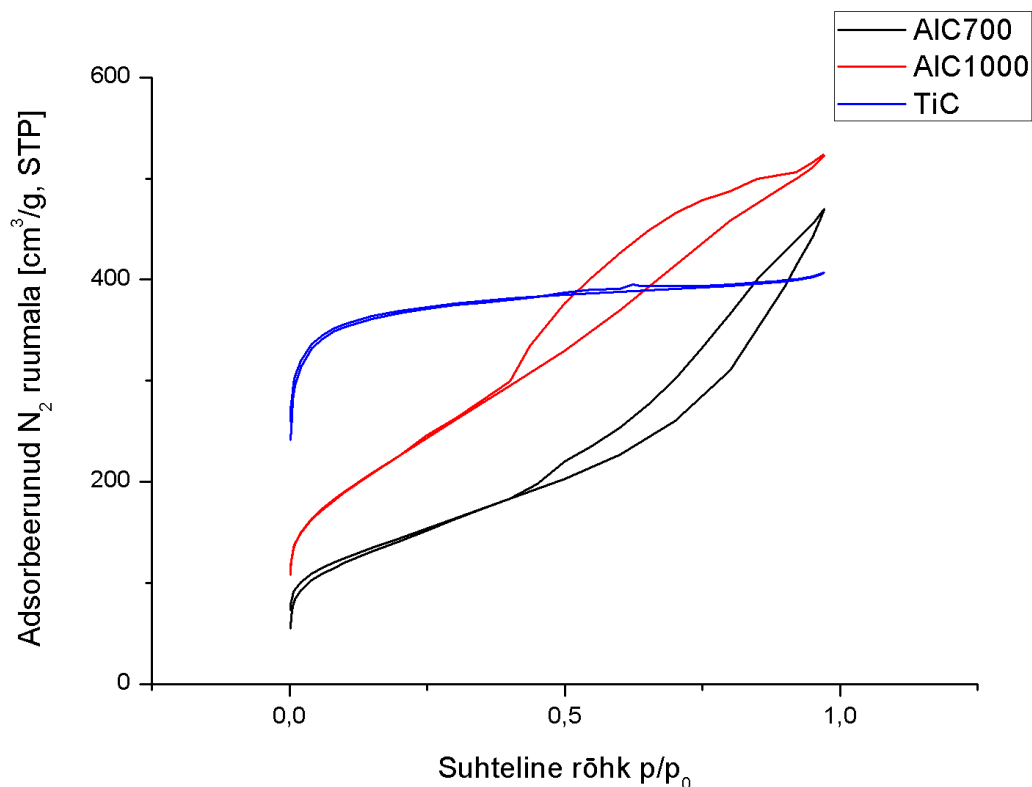
**Joonis 10.** Eksikaatorimeetodi põhimõtteline skeem.

Proove hoiti eksikaatoris 514 h vältel ja kaalutis võeti iga 24 h järel. Katse lõppedes kuumutati süsinikuproovid 100 °C ja vakumeeriti, et uurida nende regenereeritavust.

## 4. Tulemused ja arutelu

### 4.1 Keemilise aktivatsiooni tulemused

Keemiliselt aktiveeriti kolme erinevat süsinikmaterjali, mille madalatemperatuursete N<sub>2</sub> adsorptsiooni isotermeid on toodud joonisel 11. AIC700 ja AIC1000 omavad IUPAC-i klassifikatsiooni järgi tüüp II adsorptsiooni isoterme, mis on iseloomulik kõrget adsorptsioonienergiat omavatele materjalidele. Isotermidel esinev hüsterees näitab, et materjal sisaldab ka mesopore. TiC süsinik on amorfne ja mikroporne omades väga kitsast pooride suuruse jaotust, mida iseloomustab kiire platoo püstitumine isotermil juba madalatel osarõhkudel.



**Joonis 11.** KOH keemilises aktivatsioonis kasutatud süsinikmaterjalide madalatemperatuursete  $N_2$  adsorptsiooni isothermid.

Titaankarbiidist valmistatud süsiniku keemilisel aktiveerimisel KOH-ga on märgata mikropoorsuse ( $V_\mu$ ) kahanemist, kusjuures kogupoorsus ( $V_{TOT}$ ) muutub väga vähe. Samuti suureneb keskmine poori suurus (APS) võrreldes sama päritolu aktiveerimata süsinikuga. Mikropoorsuse kahanemise üheks põhjuseks võib olla uuritava süsiniku amorfne struktuur ja vähene grafiitsus. KOH aktivatsioonis tekitab poorsust põhiliselt hüdroksiidi redutseerimine ja metallilise K interkalatsioon grafiidi kihtide vahele. Kuna uuritud süsinikus grafiitse struktuuri osakaal on väike, siis interkalatsioon poorsuse tekitamises suurt rolli ei mängi ja poorid tekivad valdavalt hüdroksiidi redutseerimisel vesinikuks ja süsiniku oksüdeerumisel karbonaatideks. Proovi esialgne suur mikropoorsus kahaneb, kuna redoksprotsessid süsiniku pinnal suurendavad olemasolevaid mikropoore, mis on hästi näha APS suurenemisest aktivaatori osakaalu suurenedes. Uuritud proovide mikropoorsus vähenes seda enam, mida suurem oli C-KOH massisuhe ja seda suuremaks läks ka saadud süsiniku massikadu. Keemiliselt aktiveeritud süsinikmaterjalide madalatemperatuurset N<sub>2</sub> adsorptsioonanalüüsilt

leitud poorsuskarakteristikud ja aktivatsioonil tekkinud süsiniku massikadu on toodud tabelis 6.

**Tabel 6.** Keemiliselt aktiveeritud süsinikuproovide poorsuskarakteristikud ja keemilisel aktivatsioonil tekkinud süsiniku massikadu.

<b>CDC</b>	<b>S<sub>A</sub></b>	<b>V<sub>TOT</sub></b>	<b>V<sub>μ</sub></b>	<b>W<sub>S</sub></b>	<b>APS</b>	<b>Massikadu</b>
	[m <sup>2</sup> /g]	[cm <sup>3</sup> /g]	[cm <sup>3</sup> /g]	[cm <sup>3</sup> /g]	[nm]	[%]
TiC	1392	0,664	0,572	0,591	0,95	-
TiC 1-0,5	1327	0,687	0,497	0,618	1,04	53
TiC 1-1	1236	0,637	0,460	0,616	1,03	75
TiC 1-2	1509	0,725	0,609	0,672	0,96	77
TiC 1-3	1161	0,575	0,449	0,534	0,99	79
TiC 1-4	1265	0,632	0,481	0,602	1,00	84
AlC700	791	0,790	0,031	0,636	1,97	-
AlC700 1-1	319	0,399	0,024	0,259	2,50	78
AlC700 1-2	524	0,627	0,003	0,402	2,39	83
AlC700 1-3	602	0,627	0,034	0,182	2,08	88
AlC1000	613	0,813	0,040	0,441	2,65	-
AlC1000 1-1	482	0,770	0,052	0,280	2,32	75
AlC1000 1-2	477	0,521	0,048	0,316	2,18	78
AlC1000 1-3	436	0,523	0,029	0,289	2,40	79

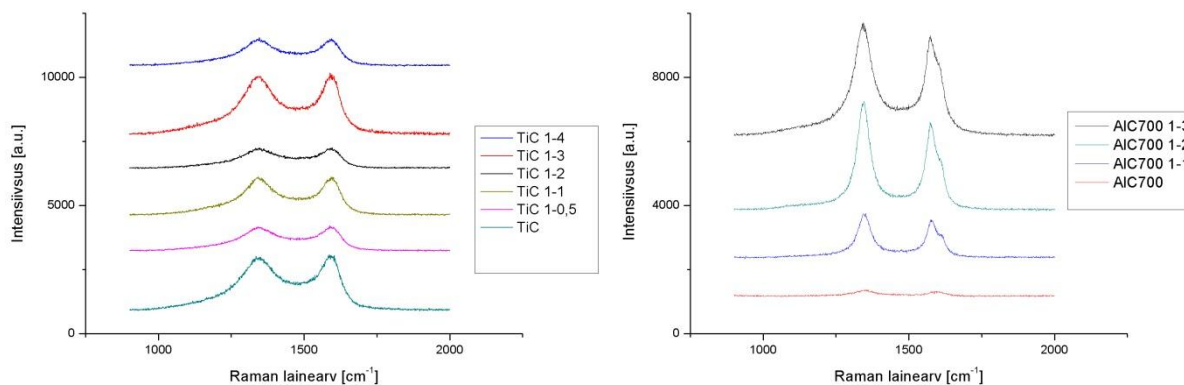
Nii-nimetatud nano-tünnide (nano barrel) laadse struktuuriga AlC700 süsiniku aktiveerimisel on näha materjali eripinna kahanemist ja keskmise poori läbimõõdu suurenemist. AlC700 1-1 aktivatsioonil väheneb eripind esialgsest üle kahe korra. Aktivaatori ja süsiniku massisuhte tõustes hakkab eripind küll suurenema, aga jääb alla töötlemata materjali eripinnast. Sama tendentsi järgivad ka materjalide mikropooride hulk (V<sub>μ</sub>) ja benseeni aurude adsorptsioon

( $W_s$ ). Kõrgemal temperatuuril valmistatud turbostaatse struktuuriga AIC1000 poorsus kahaneb samuti aktivatsiooni käigus, kuid erinevalt AIC700-t väheneb süsiniku eripind ka aktivaatori koguse suurenedes. Enamuse proovide keskmine poori diameeter suureneb aktivatsiooni käigus, mille arvatav põhjus on aktivatsioonis toimuvad redoksprotsessid, mis suurendavad olemasolevate mikropooride suurust. Turbostraatse AIC1000 korral võib siiski täheldada APS vähememist KOH aktivatsioonis.

Aktivatsioonis täheldatud suur süsiniku massikadu on arvatavasti põhjustatud süsinikmaterjali esialgsest suurest aktiivsusest, mis kiirendab süsiniku pinnal toimuvaid redoksprotsesse ja liiga pikast aktivatsiooni kestusest.

KOH aktiveeritud süsinikmaterjalide Raman spektritel on näha kahte maksimumi: süsiniku korrapäratusest tingitud D piiki asukohaga  $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$  ja grafiidi G piiki asukohaga  $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ . Töödeldud TiC ja AIC700 süsiniku proovide spektrid on toodud joonisel 12. Spektrite kvantitatiivsel analüüsil saadud proovide karakteristikud on toodud tabelis 7. TiC proovide aktivatsioonis on näha süsiniku kristalliidi suuruse kahanemist ja  $I_D/I_G$  suhte suurenemist C-KOH massisuhte kasvades, mis viitab süsiniku grafiitse osakaalu vähenemisele. Sama trendi näitavad ka süsiniku XRD analüüsil saadud tulemused, kus KOH osakaalu suurenedes väheneb materjali grafiitsus (G%). Süsinikuproovide XRD analüüsilt leitud andmed on toodud tabelis 8.

AIC700 ja AIC1000 proovide aktivatsioonis Raman spektrite D ja G piikide intensiivsused suurenevad KOH osakaalu suurenedes, vastavate piikide intensiivsuste suhe kahaneb ja kristalliitide läbimõõt suureneb. See viitab süsiniku grafiitsuse suurenemisele, mis on kooskõlas ka XRD analüüsil leitud (G%) tulemustega.



**Joonis 12.** Keemiliselt aktiveeritud TiC ja AIC700 Raman spektrid erinevatel C – KOH massisuhetel.

**Tabel 7.** Raman spektritest leitud keemiliselt aktiveeritud süsinikmaterjalide karakteristikud.  $I_D/I_G$  – spektri D ja G piikide intensiivsuste suhe,  $L_a$  – süsiniku kristalliidi suurus,  $D_{LPK}$  – D piigi laius poolel kõrgusel,  $G_{LPK}$  – G piigi laius poolel kõrgusel

CDC	$I_D/I_G$	$L_a$ [nm]	D piik LPK [cm <sup>-1</sup> ]	G piik LPK [cm <sup>-1</sup> ]
TiC	0,96	4,6	207,1	86,7
TiC 1-0,5	1,03	4,3	205,8	87,9
TiC 1-1	1,00	4,4	181,6	81,0
TiC 1-2	1,04	4,2	208,1	87,7
TiC 1-3	1,01	4,4	182,7	81,2
TiC 1-4	1,04	4,2	193,2	83,8
AlC700	1,04	4,2	59,2	52,1
AlC700 1-1	0,73	6,0	59,7	46,2
AlC700 1-2	0,99	4,5	69,8	57,2
AlC700 1-3	1,01	4,4	55,9	50,6
AlC1000	1,30	3,4	96,9	65,3
AlC1000 1-1	1,21	3,6	61,0	59,7
AlC1000 1-2	1,29	3,4	57,0	57,5
AlC1000 1-3	1,13	3,9	91,5	68,6

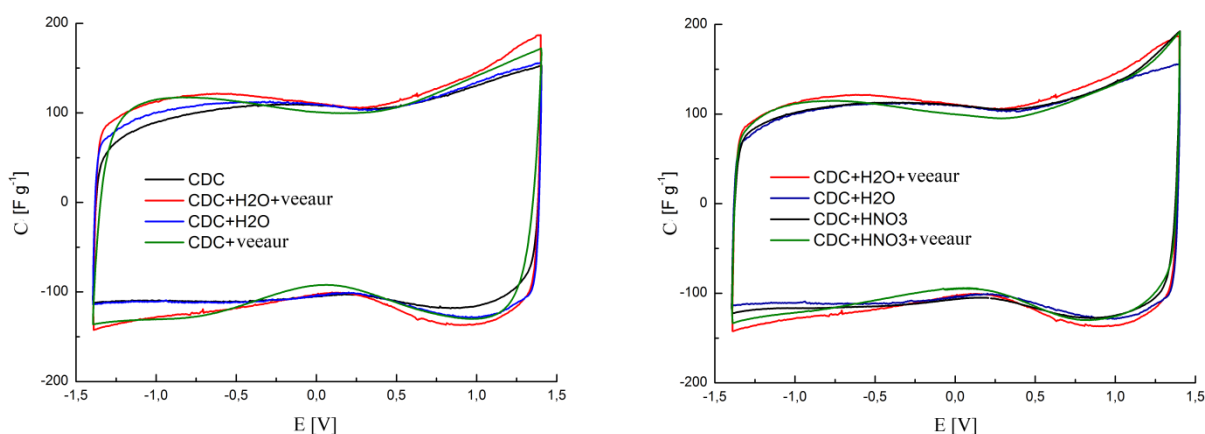
**Tabel 8.** KOH aktiveeritud süsinikmaterjalide XRD spektrite kvantitatiivselt analüüsilt leitud karakteristikud.

CDC	Piigi asukoht [2 $\theta$ °]	d <sub>002</sub> [nm]	G% [%]	L <sub>c</sub> (002) [nm]
TiC	-	-	-	-
TiC 1-1	26,8	0,332	14,7	-
TiC 1-2	26,7	0,332	12,6	-
TiC 1-3	26,9	0,334	12,0	-
AlC700	26,3	0,344	36,8	5,4
AlC700 1-1	26,5	0,337	36,9	5,5
AlC700 1-2	26,4	0,337	36,9	5,5
AlC700 1-3	26,6	0,335	37,0	4,6
AlC1000	26,5	0,344	36,8	5,5
AlC1000 1-1	26,5	0,336	37,0	5,5
AlC1000 1-2	26,6	0,335	37,0	5,5
AlC1000 1-3	26,5	0,336	37,1	5,5

Süsinikuproovide XRD analüüsi tulemustest on näha, et karbiidset päritolu süsinikmaterjalide keemiline aktiveerimine kaaliumhüdroksiidiga vähendab süsinikus grafiitse struktuuri osakaalu ja suurendab süsinikmaterjali korrapäratust. Valdavalt mesopoorsete alumiiniumkarbiidist pärinevate süsinikmaterjalide keemilisel aktiveerimisel aktivaatori osakaalu suurenedes suureneb ka süsiniku grafiitsusaste.

## 4.2 Füüsiliselt aktiveeritud süsinikmaterjalide elektrokeemilised mõõtmised

Uuritavatel materjalidel mõõdeti tsüklilised voltammogrammid laotuskiirusel  $20 \text{ mV s}^{-1}$   $\text{Et}_3\text{MeNBF}_4/\text{AN}$  lahustes. Joonisel 13 on toodud füüsiliselt aktiveerimata ja aktiveeritud süsinikmaterjalide tsüklilised voltammogrammid potentsiaalide vahemikus  $-1,4 \text{ V}$  kuni  $+1,4 \text{ V}$  (vs SCE).

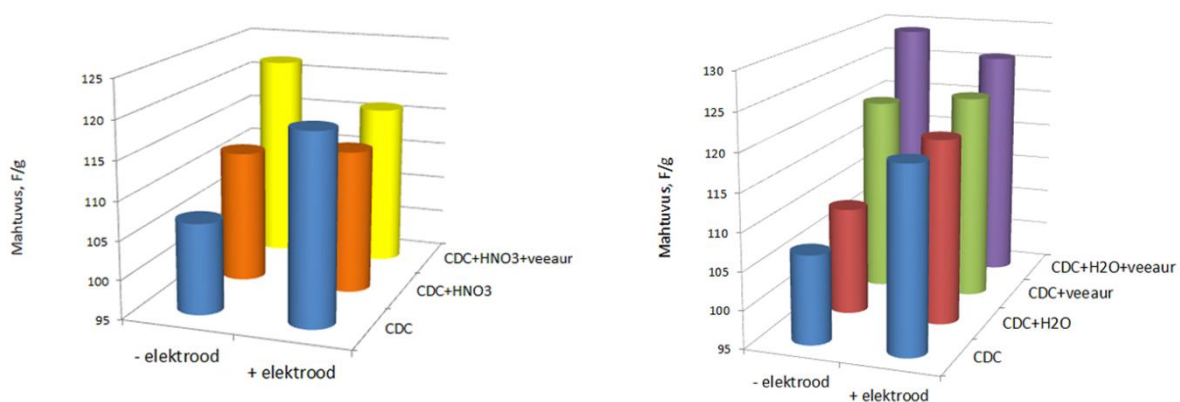


**Joonis 13.** Süsinikmaterjalide tsüklilised voltammogrammid väljendatuna mahtuvuse potentsiaalset sõltuvuse kõveratena potentsiaalide vahemikus  $-1,4 \text{ V}$  kuni  $+1,4 \text{ V}$  (vs. SCE)

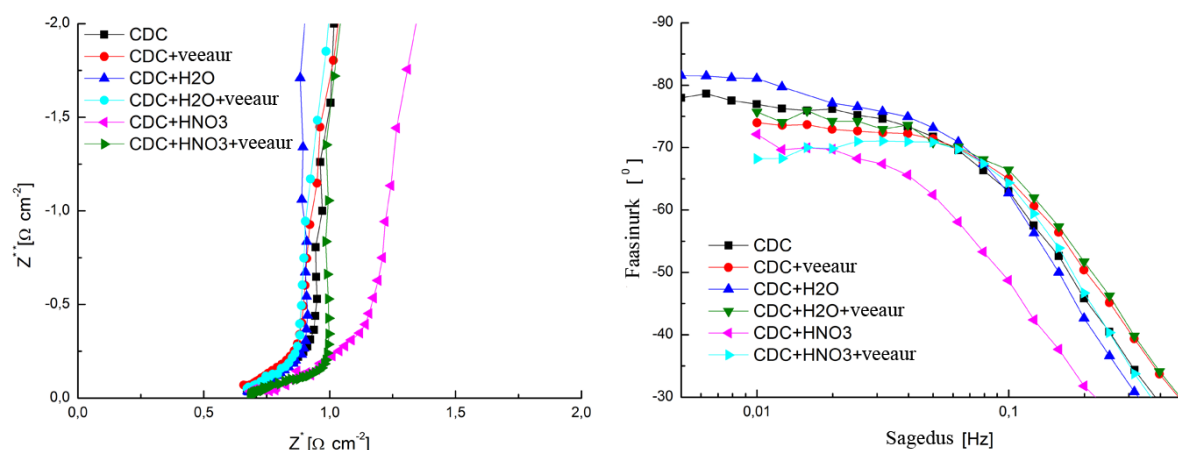
Jooniselt on näha, et mikropoorsetes elektrootides on katiooni adsorptsiooni- desorptsiooni kineetika võrdlemisi erinev võrreldes proovidega, kus järeltöötlus on tekitanud süsiniku pinnale mesopore ja sellega parandanud ilmselt juurdepääsu seni suletud pooridesse. Samuti järeldub, et CDC järeltöötlus reeglina suurendab gravimeetrilist mahtuvust mõlemas potentsiaali piirkonnas. CDC+HNO<sub>3</sub>+veeaur järeltöötlus suurendab märgatavalt elektrootide laadimis mahtuvusi potentsiaalidel  $\sim +1,4 \text{ V}$  vs SCE võrreldes teiste töödeldud materjalidega.

Joonisel 14 on toodud CDC elektrootide gravimeetrilised mahtuvused  $\text{Et}_3\text{MeNBF}_4/\text{AN}$  lahustes, mis on saadud konstantse voolu meetodil tühjenemiskõveratest. Kõikide füüsiliselt aktiveeritud CDC negatiivselt laetud elektrootide puhul on märgata gravimeetrilise mahtuvuse suurenemist. Positiivselt laetud elektrooti puhul suurenes mahtuvus vaid CDC+veeaur ja CDC+H<sub>2</sub>O+veeaur järeltöötlustel. Kusjuures CDC+HNO<sub>3</sub> järeltöötlus iseseisvana ei paranda positiivselt laetud elektrooti mahtuvust. Selle arvatav põhjus on järeltöötlustest elektrooti pinnale jäänud nitro- ja nitroso funktsionaalrühmad, mis võivad osaliselt blokeerida elektrolüüdi ionide juurdepääsu pooridesse. Katsetulemused ühtivad ka

elektrokeemilise impedantsspektroskoopia (EIS) tulemustega. Mõned EIS spektrid on toodud joonisel 15.



**Joonis 14.** GC režiimist arvatud CDC elektrootide mahtuvused.

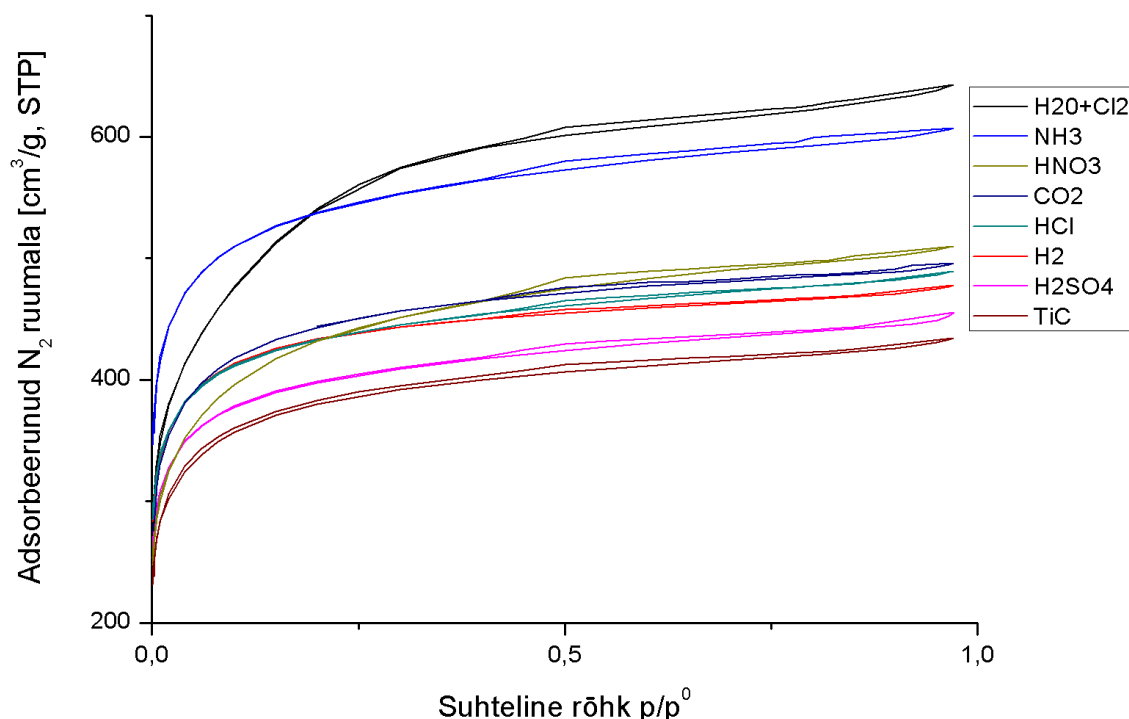


**Joonis 15.** CDC elektrootide Nyquist sõltuvused ja faasinurga sõltuvused sagedusest ( $E = +1,4$  V vs SCE).



### 4.3 Pindmodifitseeritud CDC VOC adsorptsiooni tulemused

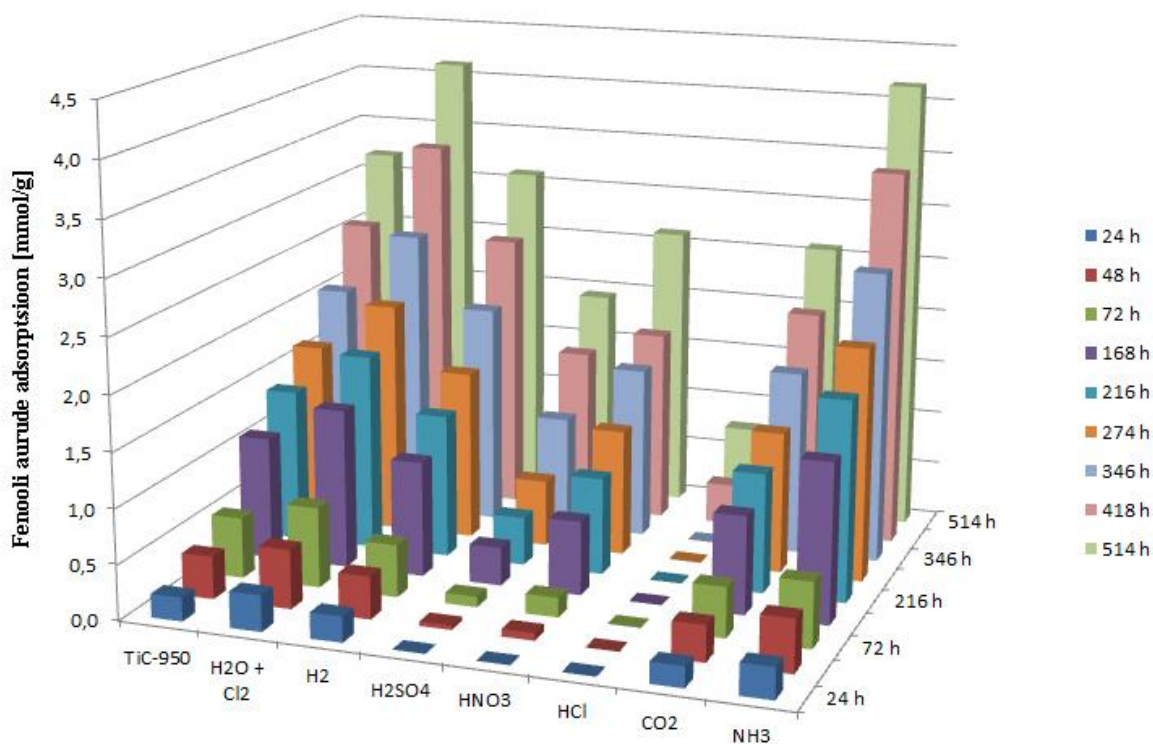
Uuritud CDC materjalide isoterimid kuuluvad IUPACI nomenklatuuri järgi valdavalt I tüüpi isothermide hulka, mis vastab mikropoorsele materjalile. Jooniselt 17 on näha, et peaaegu kõik järeltöötlused on suurendanud CDC-de adsorptsioonivõimet. Kõikidel proovidel esineb ka teatud määral pilulaadseid mesopore, mille ilmekaks tõenduseks on kapillaarsest kondensatsioonist tingitud H4 tüüpi hüstereesi esinemine.



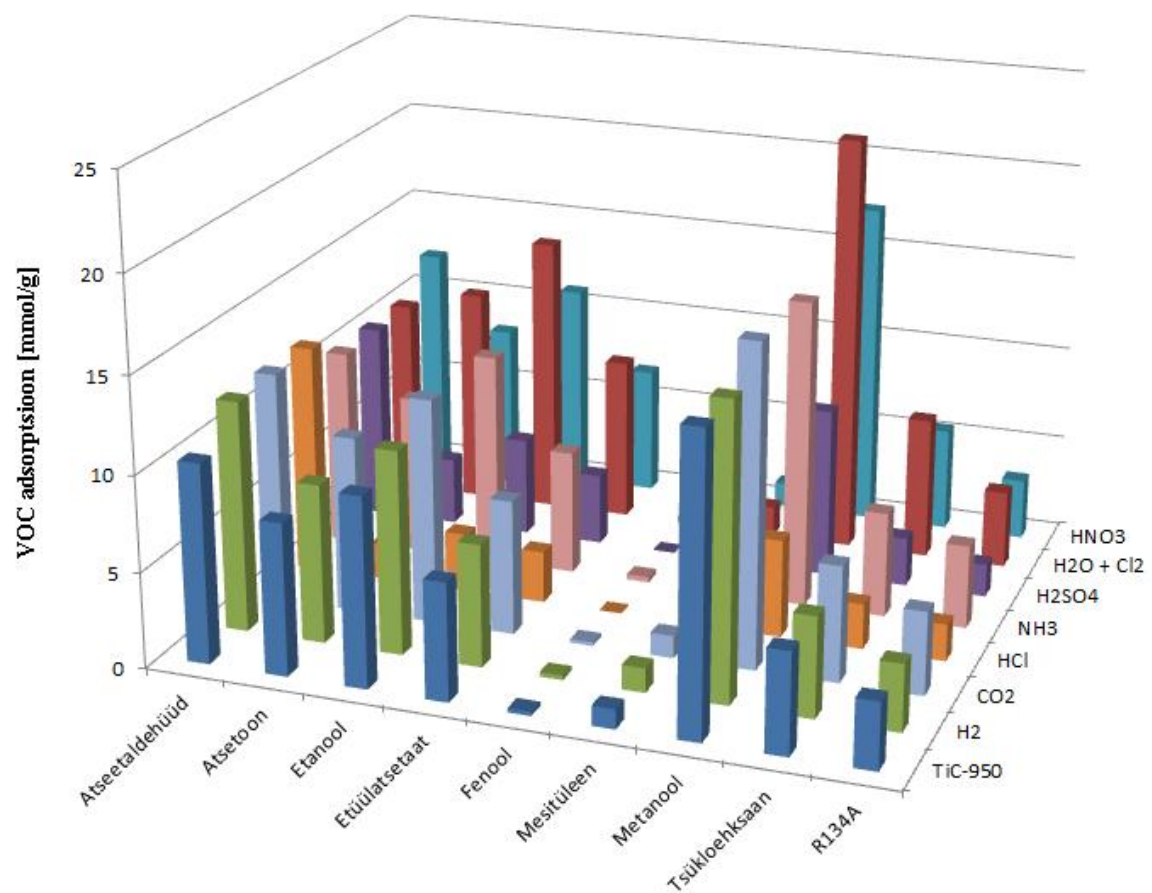
**Joonis 17.** Töödeldud süsinikuproovide madalatemperatuurse N<sub>2</sub> adsorptsiooni isoterimid

CDC proovide VOC adsorptsiooni suurus arvutati moolides 1 g süsiniku kohta. Enamike adsorbaatide puhul oli küllastusadsorptsioon saavutatud 24 h jooksul, erandiks olid mesitüleen atseetaldehüüd ja fenool, kus eksperiment kestis 514 h ja loeti lõppenuks, kui CDC proovide mass enam märkimisväärselt ei suurenenud. Enamuste oksüdatiivsete reagentidega töödeldud süsinikuproovide küllastusadsorptsioon suurenes võrreldes algsüsinikuga. Kõige suurema VOC ühendite adsorptsioonivõimega oli H<sub>2</sub>O+Cl<sub>2</sub> järeltöötlusega süsinikmaterjal, kus adsorbeerunud aine hulk ületas TiC-950 küllastusadsorptsiooni kuni 5 mmol/g. Uuritud VOC ühendite suhtes omasid väikest adsorptsiooni võimet H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ja HCl järeltöötlusega süsinikud,

kus enamike VOC ühendite küllastusadsorptsioon oli madalam, kui töötlemata süsinikul. Parim fenooli adsorptsioonivõime oli  $\text{H}_2\text{O}+\text{Cl}_2$  ja  $\text{NH}_3$  töötlusega süsinike puhul, mis omavad mikropooridele kõrval ka mõõdukalt mesopore ja nenede keskmine poori diameeter on umbes 10 Å. Väga mikropoorsetel süsinikuproovidel võis märgata algset aeglasemat adsorptsiooni kiirust, kuid alates 72 h oli enamuste proovide adsorptsioonivõimed ühtlustunud. Erandiks oli HCl järeltöötlusega süsinik, mille adsorptsioonivõime jäi peaaegu terve katse kestel nullilähedaseks. Katsetulemused ühtivad ka madalatemperatuursete  $\text{N}_2$  adsorptsiooni isothermide andmetega. Fenooli aurude adsorptsiooni dünaamika erinevate CDC-de kohta on toodud joonisel 18.



**Joonis 18** Fenooli aurude adsorptsiooni dünaamika.



**Joonis 19.** Süsinikmaterjalide VOC küllastusadsorptsioonid

## 5. Kokkuvõte

Käesoleva magistritöö eesmärgiks oli modifitseerida erinevate karbiidset päritolu süsinikmaterjalide pinda ja uurida nende modifikatsioonide toimet tekkinud muutusi süsinikmaterjalis. Töö on jaotatud kolme ossa, millest esimene käsitleb kolme erineva struktuuriga ja poorsuse karakteristikutega süsinikmaterjalide keemilist aktiveerimist kaaliumhüdroksiidiga. Töö teine osa keskendub titaankarbiidist valmistatud süsinikmaterjalide füüsikalisele aktivatsioonile ja aktiveeritud süsinikmaterjalide elektrokeemiliste omaduste uurimisele. Töö kolmandas osas uuritakse erinevate pindmodifitseeritud CDC materjalide rakendusvõimalusi klassikaliste kerglenduvate orgaaniliste ühendite adsorptsiooniks.

Süsinikmaterjali keemilised aktiveerimised kaaliumhüdroksiidiga viidi läbi 800 °C juures 2 h vältel ja varieeriti süsinik – aktivaator massisuhteid. Aktiveeriti amorfse struktuuriga väga mikropoorset süsinikku, mesopoorset nano-tünnide (nano barrel) laadse struktuuriga süsinikku ja mesopoorset turbostaatse struktuuriga süsinikku. Aktiveeritud süsinikmaterjale struktuurseid erinevusi uuriti madalatemperatuurse N<sub>2</sub> adsorptsiooni, Raman spektroskoopia ja röntgendifraktsioonanalüüsi abil. Töö tulemused näitavad, et uuritud süsinikmaterjalide keemilisel aktivatsioonil kõikide proovide mikropoorsus ( $V_{\mu}$ ) kahaneb ja suureneb poori keskmine läbimõõt (APS). Arvatavasti on see tingitud aktivatsiooni ajal toimuvatest redoksprotsessidest süsiniku pinnal, mis suurendavad olemasolevaid mikropoore. Amorfse ja mikropoorse struktuuriga süsinike grafiitsus väheneb ja suureneb struktuuri korrapärasus aktivaatori massisuhte suurenemisel. Seevastu mesopoorsetel süsinikel suurenes aktivaatori koguse suurenemisega ka struktuuri korrapära ja grafiitsuse osakaal. Aktivatsioonil esinevast suurest massikaost saab järeldada, et aktivatsiooni aeg võis olla liiga pikk ja algselt suure aktiivsusega süsinikmaterjalide jaoks võib kasutada ka madalamaid aktivatsiooni temperatuure.

Töö teises osas aktiveeriti füüsikaliselt titaankarbiidist valmistatud süsinikmaterjale ja uuriti nende elektrokeemilisi omadusi. Aktiveerimiseks kasutati veeauru, vees ja lämmastikhappes kuumutamist ning nende kombinatsioone. Selgus, et füüsikaline aktiveerimine reeglina suurendab süsinikmaterjali gravimeetrilist mahtuvust mõlemas potentsiaali piirkonnas. Eriti oli seda näha negatiivselt laetud elektroodil, kus kõik järeltöötlused suurendasid gravimeetrilist mahtuvust. Positiivselt laetud elektroodil suurenes mahtuvus vaid

CDC+veeaur ja CDC+H<sub>2</sub>O+veeaur järeltöötlustega. Parimad mahtuvuslikud tulemused andis CDC+H<sub>2</sub>O järeltöötlus.

Kerglenduvate orgaaniliste ühendite (VOC) adsorptsioonanalüüsiks töödeldi titaankarbiidist valmistatud süsinikku erinevate reagentidega nagu: H<sub>2</sub>O+Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl, CO<sub>2</sub> ja NH<sub>3</sub>. Järeltöötlustega süsinikmaterjalide VOC ühendite adsorptsiooniomadusi võrreldi töötlemata süsinikmaterjali omadega. Analüüsil kasutatud VOC ühenditeks olid: tsükloheksaan, atsetoon, R134A, mesitüleen, fenool, etanool, etüülatsetaat, metanool, atseetaldehüüd. Peaaegu kõik adsorbaadid saavutasid küllastusadsorptsiooni 24 h jooksul. Erandiks olid atseetaldehüüd, mesitüleen ja fenool, kus eksperiment kestis 514 h. Enamike töödeldud süsinikmaterjalide küllastusadsorptsioon suurenes võrreldes esialgse süsiniku küllastusadsorptsiooniga. Kõige suurema adsorptsiooni võimega oli H<sub>2</sub>O+Cl<sub>2</sub> järeltöötlustega süsinik, kus küllastusadsorptsioon ületas töötlemata süsiniku oma kuni 5 mmol/g. Madala adsorptsiooni võimega olid HCl ja H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> töötlustega süsinikud, kus adsorptsiooni kiirus ja küllastusadsorptsioon halvenesid esialgse süsinikuga võrreldes. Parim fenooli adsorptsiooni võime oli H<sub>2</sub>O+Cl<sub>2</sub> ja NH<sub>3</sub> järeltöötlustega süsinikel, mis omavad mikropooride kõrval ka mõõdukalt mesopore.

## 6. Summary

### Surface modifications of carbide-derived carbon

The purpose of this masters's thesis was to modify the surface of different carbide-derived carbons and analyse the effects of the modifications. The thesis is divided into three sections. The first section handles chemical activation of three different structured carbide-derived carbons with potassium hydroxide. The second part of the work focuses on the physical activation of carbon materials derived from titanium carbide and their electrochemical investigation. The third section of this thesis examines the possibility of surface modified carbide-derived carbons applications for adsorption of volatile organic compounds (VOC).

Chemical activation of different carbon samples with potassium hydroxide was carried out at 800 °C for 2 hours. Experiments with different carbon - activator mass ratio were carried out for three different structured carbons. The first carbon was amorphous and highly microporous TiC derived carbon. The second Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> derived sample had a nano-barrel like structure, but contained also micro- and mesopores. The third carbon, also derived from Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, had a so called turbostratic structure with micro- and mesopores. The structural changes were studied with N<sub>2</sub> adsorption analysis, Raman spectroscopy and X-ray diffraction analysis. The results show that the microporosity of activated carbons decreases during activation and the average pore size increases. This is probably due to redox reactions occurring on the surface and it leads to larger pore sizes. The activation of microporous carbons leads to a decrease of graphitisation and the activation of micro- and mesoporous carbons leads to an increase of graphitisation. The significant weight loss during activation suggests that the activation time is too long or the activating temperature is too high.

In the second part of this work carbons derived from titanium carbide were physically post-activated with different reagents. The electrochemical effects of activation were studied and analysed. The results show that gravimetric capacitance for the negatively charged electrodes increases with all activations. For the positively charged electrodes, only steam- and H<sub>2</sub>O+steam activation increases gravimetric capacitance. Post-activation of microporous CDC materials by means of the oxidizing reagents increases the specific capacitance and improves the power characteristics of carbon electrodes, especially, regarding the negatively charged electrode.

Carbon derived from titanium carbide was post treated with different reagents such as  $\text{H}_2\text{O}+\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{NH}_3$ . The surface modified carbons were analysed for their potential use of VOC adsorption applications and compared to carbons without post treatment. The VOC's used in this study were: cyclohexane, acetone, R134A, mesitylene, phenol, ethanol, ethyl acetate, methanol and acetaldehyde. Almost all adsorbates reached their adsorption equilibrium within 24 hours except acetaldehyde, mesitylene and phenol. Most of the post-treated carbons adsorbed more VOC's compared to carbons that had no post-treatment. The best post-treatment was  $\text{H}_2\text{O}+\text{Cl}_2$  where all adsorbents showed higher adsorptions compared to non post-treated carbons.

## 7. Kasutatud kirjandus

1. Gogotsi, Y. *Nanomaterials Handbook*, CRC Taylor&Francis, **2009**, 250-276
2. Mohun, W. A. *A novel amorphous carbon*. Proc. Of the 4th Biennial Conference on Carbon, Pergamon, Oxford, **1959**, 443-453.
3. Dimovski, S.; Nikitin, A.; Ye, H.; Gogotsi Y.J. Synthesis of graphite by chlorination of iron carbide at moderate temperatures. *Material Chemistry*, **2004**, 14, 238 – 243.
4. Urbonaite, S.; PhD Thesis, *Stockholm University*, **2008**.
5. Käärik, M.; Arulepp, M.; Karelson, M.; Leis, J. The effect of graphitization catalyst on the structure and porosity of SiC derived carbons. *Carbon*, **2008**, 46, 1579-1587.
6. Leis, J.; Arulepp, M.; Lätt, M.; Kuura, A. A method of making porous carbon material and porous carbon materials produced by the method. US 7,803,345, **2010**
7. Li, J.; Li, J.; Lai, Y.; Song, H.; Zhang, Z.; Liu, Y. Influence of KOH activation techniques on pore structure and electrochemical property of carbon electrode materials. *J. Cent. South Univ. Technol.* **2006**, 13, 360-366.
8. Lillo-Rodeans, M. A.; Cazorla-Amoros, D.; Linares-Solano, A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH An insight into the chemical activation mechanism. *Carbon*, **2003**, 41, 267-275
9. Raymundo-Pinero, E.; Azais, P.; Cacciaguerra, T.; Cazorla-Amoros, D.; Linares-Solano, A.; Beguin, F. KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organisation. *Carbon*, **2005**, 43, 786 – 795.
10. Lillo-Rodenas, M. A.; Juan-Juan, J.; Cazorla-Amoros, D.; Linares-Solano, A. About reactions occurring during chemical activation with hydroxides. *Carbon*, **2004**, 42, 1371 – 1375.
11. Elmouwahidi, A.; Zapata-Benabith, Z.; Carrasco-Marin, F.; Moreno-Castilla, C. Activated carbons from KOH-activation of argan (*Argani spinosa*) seed shells as supercapacitor electrodes. *Bioresource Technology*, **2012**, 111, 185-190.



12. Seong-Ho, Y.; Seongyop, L.; Yan, S.; Yasunor, O.; Wenming, Q.; Atsushi, T.; Isalo, M. KOH activation of carbon nanofibers. *Carbon*, **2004**, 42, 1723-1729.
13. Lozano-Castello, D.; Lillo-Rodeans, M. A.; Cazorla-Amoros, D.; Linares-Solano, A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite I. Activation by KOH. *Carbon*, **2001**, 39, 741-749.
14. Lozano-Castello, D.; Lillo-Rodeans, M. A.; Cazorla-Amoros, D.; Linares-Solano, A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite I. Activation by NaOH. *Carbon*, **2001**, 39, 751-759.
15. Zhonghua, H.; Srinivasan, M. P. Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, 27, 11-18.
16. Molina-Sabio, M.; Rodriguez-Reinos, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids and Surfaces*, **2004**, 241, 15-25.
17. Lin, L.; Suqin, L.; Junxin, I. Surface modification of coconut shell based activated carbon for the improvement of hydrophobic VOC removal. *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 192, 683-690.
18. Lillo-Rodeans, M. A.; Cazorla-Amoros, D.; Linares-Solano, A. Benzene and toluene adsorption at low concentration on activated carbon fibres. *Adsorption*, **2011**, 17, 473-481.
19. Rodriguez-Mirasol, J.; Bedia, J.; Cordero, T. Influence of Water Vapour on the Adsorption of VOCs on Lignin-Based Activated Carbons, *Separation Science and Technology*, **2005**, 40, 3113-3135.
20. Jun-wei, L.; Xin-bin, Y.; Wen-wen, L. Ru-tao, W.; Qun-ji, X. Influence of nitric acid modification of ordered mesoporous carbon materials on their capacitive performances in different aqueous electrolytes. *Journal of Power Sources*, **2012**, 204, 220-229.

21. Jänes, A.; Kurig, H.; Lust, E. Characterisation of activated nanoporous carbon for supercapacitor electrode materials. *Carbon*, **2007**, 45, 1226-1233.
22. Liping, Z.; Ying, W.; Xianyou, W.; Xingyan, W.; Hongfang, A.; Lanhuan, Y. The effects of surface modification on the supercapacitive behaviors of carbon derived from calcium carbide. *Journal of Material Sciences*, **2010**, 45, 6030-6037.
23. Ferrari, A. C.; Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, **2000**, 61, 14095-14107.
24. Tunistra, F.; Koenig, J. L. Raman Spectrum of Graphite. *Chem. Phys.* **1970**, 53, 1126-1130.
25. Baldan, M. R.; Almeida, E. C.; Azevedo, A. F.; Concalves, E. S.; Rezende, M. C., Ferreira, N. G. Raman validity for crystallite size  $L_a$  determination on reticulated vitreous carbon with different graphitization index. *Applied Surface Science*, **2007**, 254, 600-603.
26. Urbonaite, S.; Hålldahl, L.; Svensson, G. Raman spectroscopy studies of carbide derived carbons, *Carbon*, **2008**, 46, 1942-1947.
27. Inagaki, M. *New Carbons – control of surface and functions*, Elsevier, 2000, 1-29.
28. Cuesta, A.; Dhanielcourt, P.; Laureyns, J.; Martin-Alonso, A.; Tascon, J. M. D. Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials. *Journal of Material Chemistry*, **1998**, 8, 2875-2885.
29. Sharma, A.; Kyotani, T.; Tomita, A. Comparison of structural parameters of PF carbon from XRD and HRTEM technique. *Carbon*, **2000**, 38, 1977-1984.
30. Zickler, G.; Smarsly, B.; Gierlinger, N.; Peterlik, H.; Paris, O. A reconsideration of the relationship between the crystallite size  $L_a$  of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Carbon*, **2006**, 44, 3239-3246.

31. Condon, J. B. Surface area and porosity determinations by physisorption, *Elsevier*, **2006**, 1-27.
32. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. Reporting Physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) *Pure & Appl. Chem*, **1985**, 57(4), 603-619.
33. Rouquerol, J.; Rouquerol, F.; Sing, K.; *Adsorption by powders and porous solid*. Academic press, **1998**, 439-446.
34. Marsh, H.; Reinoso, F. R. *Activated Carbon*, Elsevier, **2006**, 143-242.
35. Macdonald, J. R., *Impedance Spectroscopy*, Wiley, New York, **1987**
36. Skoog, D. A., Leary J. J., *Principles of instrumental analysis. Fourth Edition*, Saunders College Publishing, USA, **1992**